

**EIN BEITRAG
ZUR SYSTEMATIK DER PHOSPHAZENE
SPIROBI[CYCLOTRI(PHOSPHAZENE)]**

Heinz Eiletz

1976

EIN BEITRAG ZUR SYSTEMATIK DER PHOSPHAZENE

SPIROBI[CYCLOTRI(PHOSPHAZENE)]

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Heinz Eiletz

aus

Miesbach

1976

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. Alfred Schmidpeter
2. Prof. Dr. Heinrich Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Mai 1976



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Februar 1969 bis Dezember 1974 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten akademischen Lehrer

Herrn Prof.Dr. A. Schmidpeter

sei an dieser Stelle für das große Interesse an dieser Arbeit gedankt.

Inhaltsübersicht

	Seite
A Einführung und Problemstellung	1
B Beschreibung der Ergebnisse	7
1 Synthese monocyclischer Tri(phosphazene)	7
1.1 Diphosphornitrid-trichloride und Diamino- diphosphornitrid-halogenide	7
1.1.1 Dimethyl-diphenyl-diphosphornitrid-chlorid	9
1.1.2 Tetramethyl-diphosphornitrid-trichlorid	11
1.1.3 Tetramethyl-diamino-diphosphazene-hydrobromid	12
1.2 Cyclisierung von Diamino-diphosphornitrid- chloriden mit PCl_5	13
1.2.1 Darstellung von 2.2-Dichlor-4.4.6.6-tetra- phenylcyclo(λ^5 phosphazene)	14
1.2.2 Darstellung von 2.2-Dichlor-6.6-dimethyl-4.4- diphenylcyclotri(λ^5 phosphazene)	14
1.2.3 ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren	15
1.3 Cyclisierung von P.P'-Diamino-diphosphornitrid- chloriden mit Chlorphosphinen	17
2 Substitutionsreaktionen an Chlorcyclotri- (phosphazenen)	19
2.1 Substitutionen am 2.2-Dichlor-4.4.6.6-tetra- phenylcyclotri(λ^5 phosphazene)	19
2.1.1 Umsetzung mit NH_3	19
^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren	
2.1.2 Umsetzung mit N,N'-Dimethyl-äthylendiamin	26
2.2 Substitution am 2.2-Dichlor-6.6-dimethyl-4.4- diphenylcyclotri(λ^5 phosphazene)	28

	Seite
2.2.1 Umsetzung mit NH_3 , H_2NMe und HNMe_2	28
2.2.2 Umsetzung mit NN' -Dimethyläthylendiamin	28
2.3 Halogenierung des 2-Hydrido-2-methyl- 4.4.6.6-tetraphenylcyclotri(λ^5 phosphazens)	29
2.3.1 Umsetzung mit CCl_4 und BrCCl_3	29
2.3.2 Umsetzung mit Brom	34
2.4 Substitution am 2-Chlor-2-methyl- 4.4.6.6-tetraphenylcyclotri(λ^5 phosphazen)	35
2.4.1 Umsetzung mit NH_3 , MeNH_2 und Me_2NH	35
2.4.2 Umsetzung mit H_2O	36
2.4.3 Umsetzung mit Methanol	38
2.4.4 Schmelzpunkte	39
3 Protonierung der Cyclotri(phosphazene)	43
3.1 Protonierung von 2.2-Bis(dimethylamino)- 4.4.6.6-tetraphenylcyclotri(λ^5 phosphazen)	44
3.2 Protonierung von 2.2-Diamino-4.4.6.6-tetraphenyl- cyclotri(λ^5 phosphazen)	45
3.3 Protonierung von 2-Amino-2-methyl-4.4.6.6-tetra- phenylcyclotri(λ^5 phosphazen)	46
3.4 ^{31}P -NMR-, sowie IR-Spektren	46,47
4 Methylierung der Cyclotri(phosphazene)	50
4.1 Abhängigkeit der Cyclotri(phosphazen)- Methylierung von den Substituenten am Phosphor ..	50
4.2 Methylierung des 2-Hydrido-2-methyl-4.4.6.6- tetraphenylcyclotri(λ^5 phosphazens)	51
4.3 Methylierung von 2.2-Dimethyl, 2-Amino-2-methyl-, 2.2-Diamino-4.4.6.6-tetraphenylcyclotri- (λ^5 phosphazen)	52

	Seite
5 Phosphazenylcyclotri(phosphazene)	63
5.1 Umsetzung von 2.2-Diamino-4.4.6.6-tetraphenylcyclo- tri(λ^5 phosphazen) mit PCl_5 , Ph_2PCl_3 und Me_2PCl_3	63
5.2 Hydrolyse und Aminolyse der Phosphazenyl-tetra- phenylcyclotri(phosphazene)	64
5.3 ^{31}P -NMR-Spektren	65
6 Spirobi(cyclophosphazene)	67
6.1 Syntheseweg I : zweimal (1+5)	68
6.2 Syntheseweg II : (1+5)	69
6.3 Syntheseweg III : zweimal (3+3)	70
6.4 Syntheseweg IV : (3+3)	71
6.4.1 Darstellung von 6.6-Dimethyl-4.4.4'.4'.6'.6'-hexa- phenyl-, 4.4.6.6-Tetramethyl-4',4',6',6'-tetraphenyl- und Octaphenylspirobi(cyclophosphazen) und ihrer Hydrohalogenide	71
6.4.2 Versuche zur Darstellung von Tetrachloro-tetraphenyl- und Octachloro-spirobi(cyclophosphazen)	74
6.5 Syntheseweg V : zweimal (5+1)	74
6.5.1 Darstellung von Octaphenylspirobi(cyclophosphazen) .	74
7 Darstellung des Octaphenylspirobi(cyclophosphazen)- Anions	81
8 Methylierung von Spirobi(cyclophosphazenen)	82
8.1 Octaphenylspirobi(cyclophosphazene)	82
8.2 6.6-Dimethyl-hexaphenyl-spirobi(cyclophosphazen) ...	84
9 Spektren	84
9.1 NMR-Spektren	84
9.2 IR-Spektren	100

	Seite
10 Ausblick	100
C Experimenteller Teil	103
1 Analysen und Spektren	103
2 Ausgangsverbindungen	103
3 Lösungsmittel	103
4 Versuche	103
D Zusammenfassung	158
E Literaturverzeichnis	166

Abkürzungen

Bu	Butyl
Et	Äthyl
M	Metall
Me	Methyl
Ph	Phenyl
Pr	Propyl

A Einführung und Problemstellung

SYSTEMATIK DER PHOSPHAZENE

Phosphazene sind alternierend aus den Strukturelementen



aufgebaute Verbindungen. Der Ladungsausgleich, der zwischen den Gliedern zustandekommt und der im chemischen Verhalten der Phosphazene erkennbar wird, wird durch die Anschreibung der Kombination als "en" zum Ausdruck gebracht:

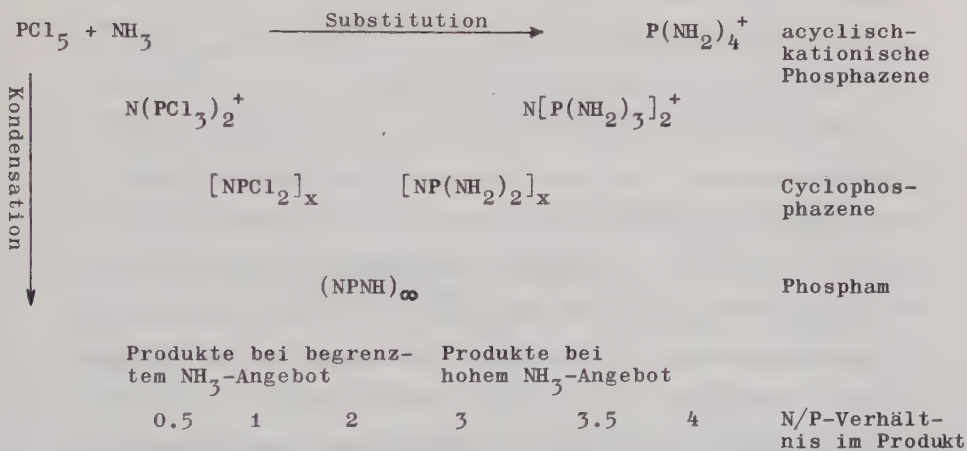


Aufgrund ihrer Ladungsbeiträge sollte die Kombination einer gleichen Anzahl beider Strukturelemente neutrale Phosphazene liefern, ein Weniger oder Mehr eines Stickstoffglieds aber kationische bzw. anionische Phosphazene. Unter Beschränkung auf Vertreter, in denen jedes Stickstoffglied beidseitig an Phosphor gebunden ist, ergeben sich dafür die Formeln A, B bzw. C im Schema 1 (X bedeutet darin einen einwertigen phosphorgebundenen Rest).

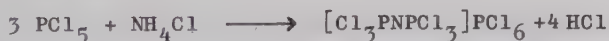
Durch das P/N-Verhältnis sind auch bereits die Strukturmöglichkeiten der drei Kombinationen festgelegt: Die Phosphazene der Formel A sind offenkettig, die der Formel B und der Formel C müssen Strukturen mit einem Ring bzw. mit zwei Ringen besitzen. Acyclisch-kationische und cyclisch-neutrale Phosphazene A und B sind geläufig, bicyclisch-anionische Phosphazene C sind dagegen bislang noch nicht beschrieben worden.

$(n=6)$

Von den in Schema 1 aufgeführten Phosphazentypen können nur die unverzweigten als Produkte der klassischen Phosphazensynthese durch Ammonolyse von Phosphorpentachlorid ($X = Cl$) oder eines anderen Chlorphosphorans auftreten. Das ergibt sich aus einer Betrachtung des Ammonolyseverlaufs als Wechselspiel von Substitution und Kondensation (Lit.205).



Die Umsetzung von PCl_5 und NH_4Cl zeitigt je nach Reaktionsbedingung verschieden strukturierte Produkte. Dabei knüpfen im einfachsten Falle die Reaktanten eine dreigliedrige PNP-Kette zum kationischen acyclischen Phosphazen (als Beispiel für A):

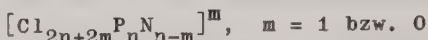


Bei niedrigerem P/N-Verhältnis entstehen durch cyclische Verknüpfung der charakteristischen $\begin{array}{c} | \\ -P=N- \\ | \end{array}$ Gruppe neutrale Ringe $(Cl_2PN)_n$, mit $n = 3, 4$ oder höher, die als Stammverbindung der Phosphazenchemie reges Interesse gefunden haben (Beispiel für

B) :



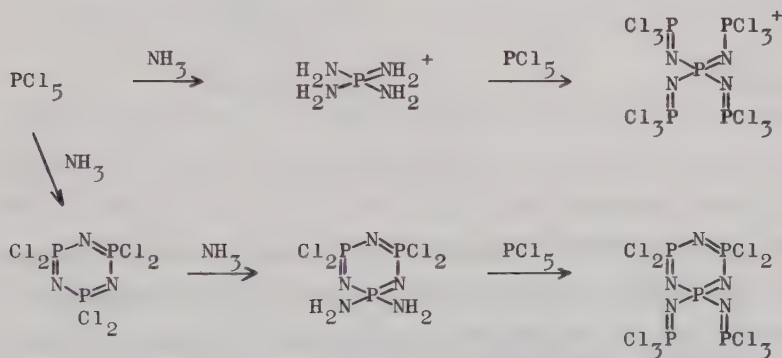
Beide Produkte lassen sich gemeinsam durch folgenden Ausdruck wiedergeben:



Sinkt der Wert von m , ausgehend von $+1$ für die acyclischen Kationen, über 0 für die neutralen Cyclen, nach -1 ab, so postuliert der allgemeine Ausdruck ein anionisches Phosphazengerüst, bei dem der P/N -Quotient mit $n/n+1$ kleiner als 1 wird und deshalb bicyclisch sein müßte (Formel C). Ein solches Bicyclophosphazen-Anion ist bislang noch nicht verwirklicht worden. Die einfachste erwägbarere Möglichkeit dazu wäre ein Spirocyclus mit $n = 5$. Er setzt eine Doppelverzweigung der Phosphazenkette im Spirozentrum voraus und kann deshalb bei einer klassischen Phosphazensynthese, d.h. durch einstufigen Aufbau aus einzelnen P - und N -Bausteinen nicht gebildet werden. Nach obigem Schema entstehen nämlich wie besprochen bei geringem Ammoniakangebot zunächst die Phosphazene-Kationen A mit $n = 2$, bei etwas gesteigertem Angebot auch die mit $n > 2$ und die neutralen Cyclophosphazene (Lit.175). Das N/P -Verhältnis von 1 wird hierbei auch lokal nirgends überschritten, d.h. kein Phosphor ist an mehr als zwei Stickstoff-Nachbarn gebunden und kann deshalb auch nicht zur Verzweigungsstelle werden. Bei hohem Ammoniakangebot geht die Substitution des Phosphors zwar darüber hinaus (und erreicht das N/P -Verhältnis schließlich sogar den Grenzwert 4) (Lit.142), aber die eingeführten Aminogruppen bleiben als solche erhalten und gehen keine Kondensation zur Phosphazene-Seitenkette mehr ein. Es entstehen Amino-cyclophosphazene und lineare Amino-

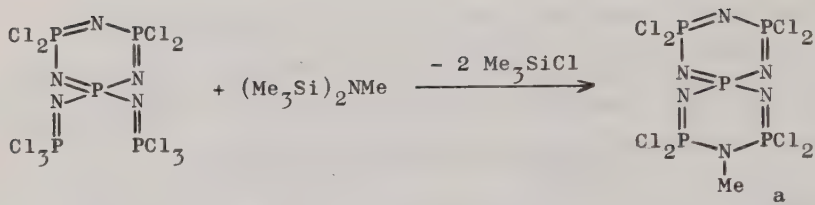
phosphazen-Kationen. Bei einem mittleren N/P-Verhältnis von etwa 2 werden dagegen praktisch alle Phosphoratome gleichmäßig zur Verzweigungsstelle und führen damit zu einem vernetzten hochmolekularen Phosphazen, dem Phospham.

Niedermolekulare verzweigte Phosphazene müssen nebeneinander Stellen hohen und niederen Substitutions- und Kondensationsgrades (Verzweigung und Kettenende) enthalten und können deshalb nicht in einer Stufe, sondern müssen durch einen Wechsel einzelner Substitutions- und Kondensationsstufen aufgebaut werden, z.B. (Lit.71,142):

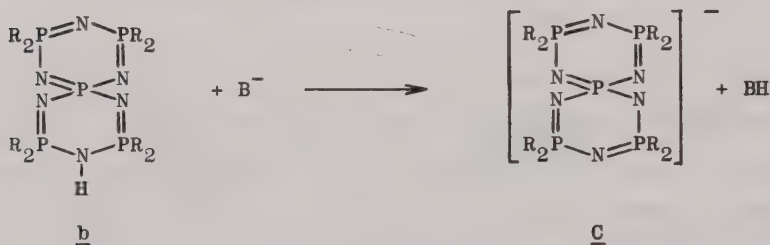


Dieses Prinzip muß auch für die Darstellung von Spirobi(cyclophosphazenen) gelten. Bislang ist lediglich ein Methylderivat davon dargestellt worden:

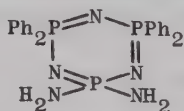
Das geminale Bis(trichlorphosphazenyl)-cyclophosphazen $\text{N}(\text{Cl}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{N}=\text{PCl}_3)_2$ reagiert mit Heptamethyldisilazan $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}$ unter Abspaltung von 2 mol Trimethylchlorsilan zu einem aus zwei Sechsringen bestehenden Spirobi(cyclophosphazen) (Lit.164,165).



Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, neue Synthesemethoden für verschieden substituierte Spirobi(cyclophosphazene) zu finden, die anstelle der Methylgruppe am Stickstoff Wasserstoff tragen und deshalb zum Anion deprotonierbar sind.



Während in a die Methylgruppe durch die Synthese in 5-Stellung fixiert ist, erhebt sich für b die Frage nach der Verteilung des Protons auf die verschiedenen Ringstickstoffe und für c die Frage, an welchen Stickstoff bei einer Methylierung der eingeführte Rest gebunden wird. Da auch für monocyclische Phosphazene wenig über die Nucleophilie-Verteilung bekannt ist, sollen auch welche in eine diesbezügliche Untersuchung einbezogen werden. Als Vergleichssubstanz bietet sich besonders das geminale Diaminotetraphenylcyclotri(phosphazene) an, das ebenfalls einen PN_4 -Phosphor enthält

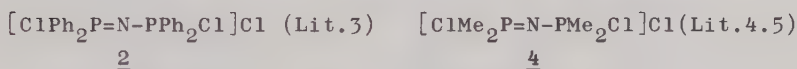
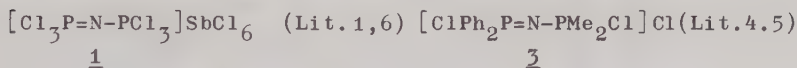


B Beschreibung der Ergebnisse

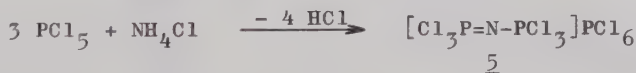
1. Synthese von Monocyclotri(phosphazenen)

1.1 Diphosphornitrid-trichloride und Diamino-diphosphornitrid-halogenide

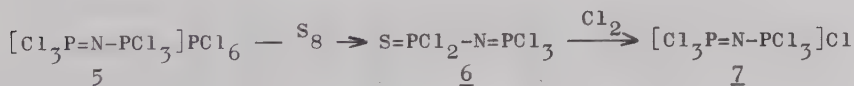
Für die Synthese von Spirobicyclophosphazenen werden Diphosphornitrid-trihalogenide benötigt (Kapitel 6). Aus den sich anbietenden Diphosphornitrid-trichloriden werden eingesetzt:

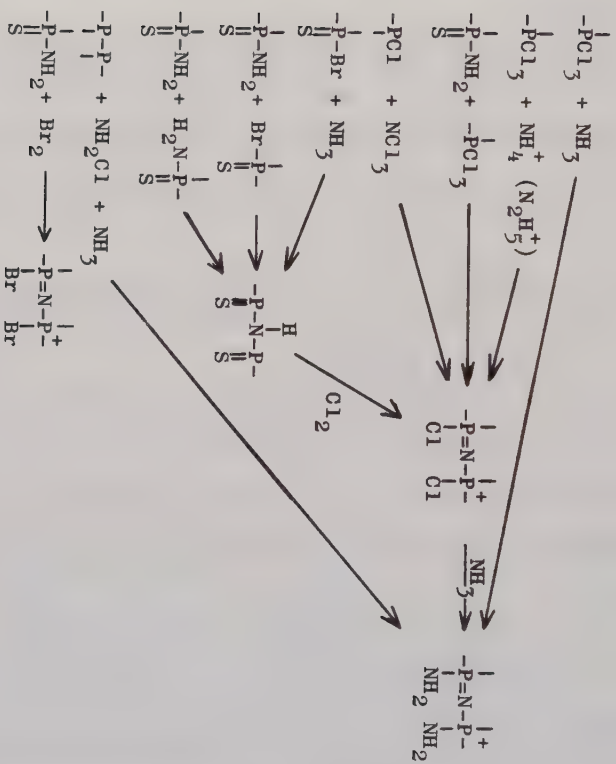


Die Möglichkeiten zur Darstellung der Diphosphornitridtrihalogenide und Diamino-diphosphornitrid-halogenide zeigt Schema 2. Die geläufigste Methode ein lineares kationisches Phosphazen darzustellen, greift auf die Reaktion von PCl_5 und NH_4Cl zurück (Lit.6),



Schwefelung von 5 und anschließende Chlorierung führen zum Chlorid 7 (Lit.6).





Lit.9

Lit. 1, 2, 3, 6, 203

Lit.5,15,10

Lit. 2

Versuch 2

Lit. 4

Lit. 4, 26

Lit. 23

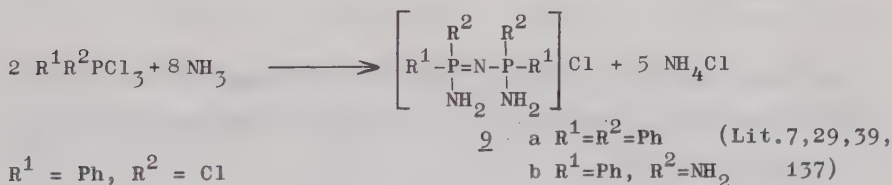
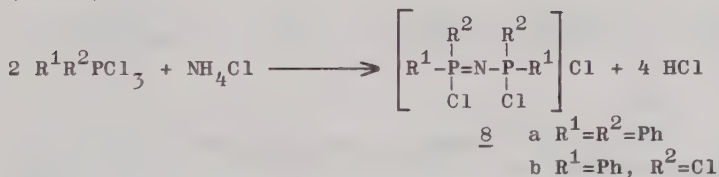
Lit. 77, 19

Schema 2

Während Verbindung 1 bis 2 einfach nach dem Prinzip der "Kirsanov-Reaktion" (Lit.149,151,152,154) darstellbar sind,

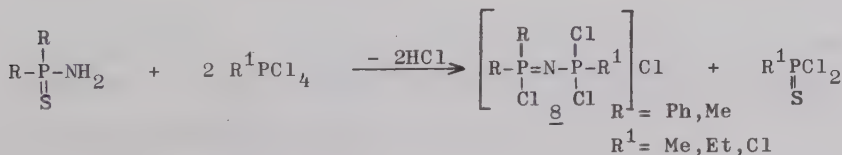


erfordern die Verbindungen 3 und 4 mehrstufige Synthesen. Symmetrische, phenylsubstituierte Diphosphornitrid-chloride 8a,b gewinnt man durch Umsetzung der entsprechenden Chlorphosphorane mit NH_4Cl . Mit überschüssigem NH_3 anstelle von NH_4Cl läuft neben der Kondensation des PNP-Gerüsts auch die Substitution der verbliebenen Chlorfunktionen durch NH_2 ab. Es entstehen die Hydrochloride 9 der Amino-diphosphazene (Lit.5).

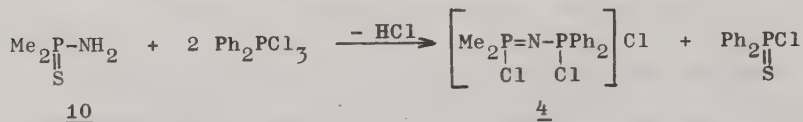


1.1.1 Dimethyl-diphenyl-diphosphornitridchlorid

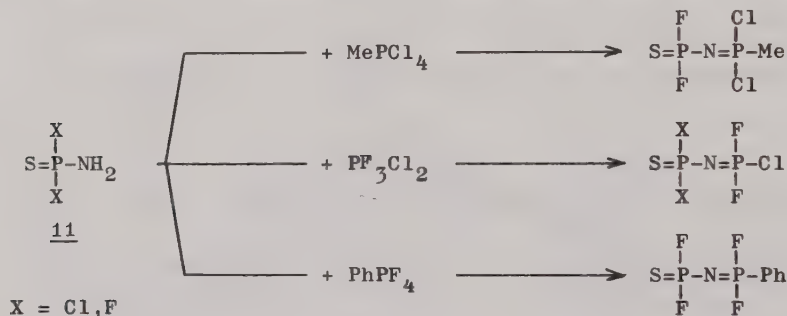
Thiophosphinsäureamide reagieren mit PCl_5 und Alkyltetrachlorophosphoran $RPCl_4$ zu unsymmetrisch substituierten Diphosphornitridchloriden 8 (Lit.5,15)



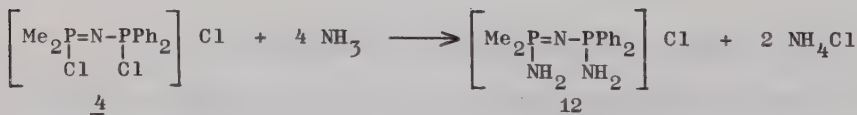
Diese Reaktion läßt sich auch auf Diphenyltrichlorphosphoran ausdehnen. Mit Dimethylthiophosphinylamid 10 reagiert es zum Dimethyldiphenyl-diphosphornitridchlorid 4 (Versuch 1).



Im Gegensatz dazu bleibt bei der Umsetzung von 11 mit einem Chlorphosphoran die P=S-Gruppierung erhalten (Lit.20,21,25,30):

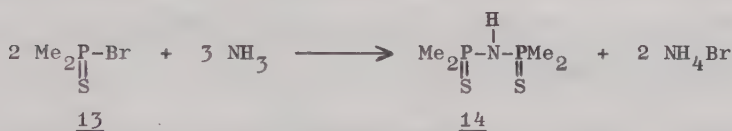


Die Umsetzung von 4 mit NH_3 führt zum Hydrochlorid des Amino-diphosphazens 12, das wertvoll für die Cyclisierung mit PCl_5 ist (Kapitel 1.2).

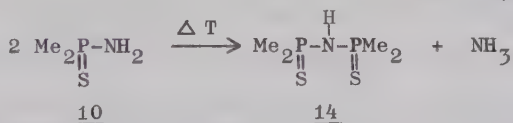
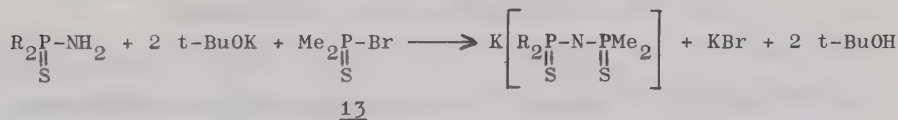


1.1.2 Tetramethyl-diphosphornitrid-trichlorid

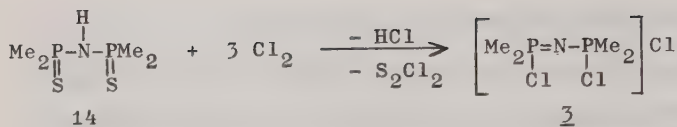
Unsymmetrische wie symmetrische methylsubstituierte Vertreter der Diphosphornitridchloride sind bislang durch Chlorieren entsprechender Dithioimidodiphosphinsäuren zugänglich geworden (Lit.4,22,24). Während die Ammonolyse des Dimethylthiophosphinylchlorids nur zum Thioamid 10 führt, liefert die des Bromids 13 daneben auch die Tetramethyldithioimidophosphinsäure 14 (Versuch 2).



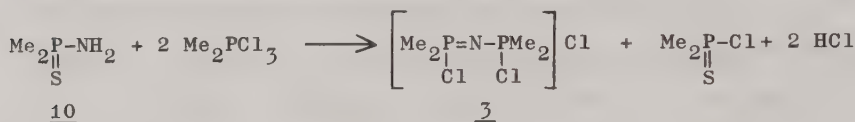
Damit bietet sich eine Alternative zur Darstellung durch basische und thermische Kondensation, wie sie bislang geübt wird (Lit.4,24).



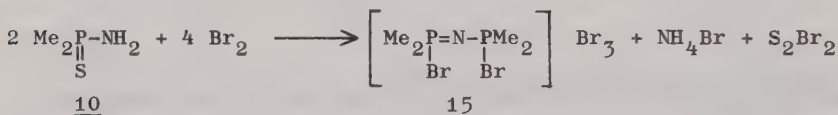
Die Chlorierung von 14 wird dabei zweckmäßig unter Eiskühlung vorgenommen, da bei erhöhter Temperatur die Gefahr der Chlorierung der Methylgruppen besteht (Lit.12).



Insgesamt verdient auch für die Darstellung der symmetrischen Verbindung 3 die Umsetzung des Dimethylthiophosphinylamids mit 2 mol Dimethyltrichlorphosphoran den Vorzug (Versuch 3).

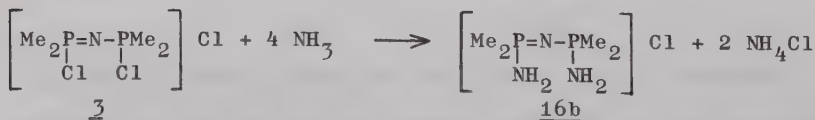
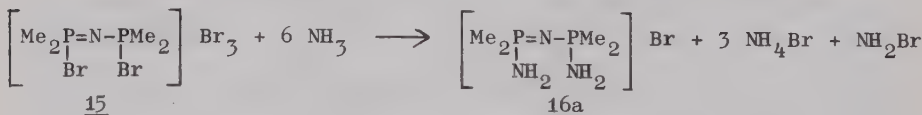


Schließlich entsteht auch durch Bromieren von Dimethylthiophosphinylamid 10 ein Tetramethyl-diphosphornitrid-halogenid, nämlich das "Pentabromid" 15 (Lit.77).



1.1.3 Tetramethyl-aminodi(phosphazen)-hydrobromid

Die Ammonolyse von 15 führt zum Tetramethyl-aminodi(phosphazen)-hydrobromid 16a. Gegenüber dem Hydrochlorid 16b zeigt es einen um etwa 10°C höheren Schmelzpunkt (Versuch 4).

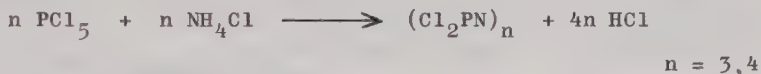


Als Nebenprodukt entsteht das Hydrochlorid 16b neben dem geminalen $\text{Me}_2\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4$ auch bei der Umsetzung von PCl_5 mit Dimethylaminophosphoniumchlorid (Lit.23,42).



1.2 Cyclisierung von Diamino-diphosphornitridchloriden mit PCl_5

Bei der bereits klassischen Synthesemethode werden PCl_5 und NH_4Cl zu Chlorphosphazenen vereinigt (Lit.33 bis 37,171).



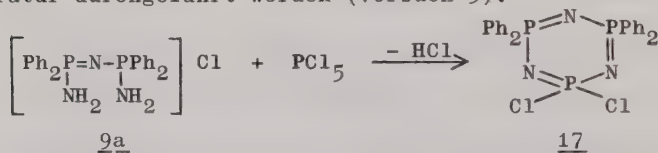
Anstelle von PCl_5 sind auch folgende Phosphorane $\text{R}^1\text{R}^2\text{PCl}_3$ ($\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Cl}$, Lit.16,39,79; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$, Lit.38,46;39 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, Lit.27,40; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CF}_3$, Lit.43,44; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_5\text{F}_7$, Lit.13,44,47) zu den entsprechenden Cyclophosphazenen eingesetzt worden.



Dabei bilden sich nur symmetrische Cyclophosphazene. Unsymmetrische Cyclophosphazene $\text{R}_4^1\text{R}_2^2\text{P}_3\text{N}_3$ bzw. $\text{R}_2^1\text{R}_2^2\text{R}_2^3\text{P}_3\text{N}_3$ benötigen deshalb ein bereits vorgebildetes größeres Bruchstück. In diesen Fällen hat sich das Diamino-diphosphornitridchlorid als die eine Cyclisierungskomponente mit einem Chlorphosphoran bewährt (Abschnitt 1.2.1). Seine Cyclisierung gelingt auch mit den höheren Homologen d.h. mit Chlorarsazanen und mit SbCl_5 (Lit.45,49,177-179).

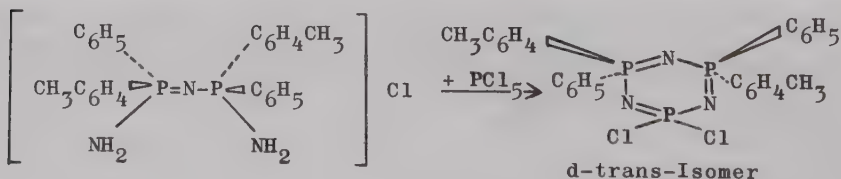
1.2.1 Darstellung von 2.2-Dichlor-4.4.6.6-tetraphenylcyclo- tri(λ^5 phosphazen)

Gemischt phenyl-halogeno-substituierte Cyclotriphosphazene können durch Friedel-Crafts-Substitution am $(Cl_2PN)_3$ und $(PhClPN)_3$ dargestellt werden (Lit.8,51,52) oder durch Umsetzung von Diaminotetraphenyl-diphosphornitridchlorid 9a mit PCl_5 (Lit.16, 31,48,78) oder den Phosphoranen $PhPCl_4$ (Lit.16,32), $p-R-C_6H_4PCl_4$ ($R = Br, Cl, Me$; Lit.49), Ph_2PCl_3 (Lit.7,16), Me_2PCl_3 (Lit.11,50). Die Kondensation tritt beim Kochen der Komponenten in Benzol ein. Durch Zugabe von Triäthylamin kann sie aber auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden (Versuch 5).

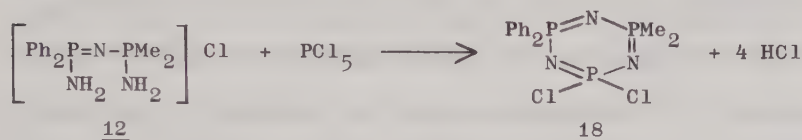


1.2.2 Darstellung von 2.2-Dichlor-6.6-dimethyl-4.4-diphenyl- cyclotri(λ^5 phosphazen)

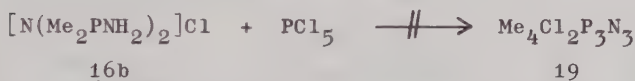
Die bislang in vorstehender Weise synthetisierten Cyclotri(phosphazene) bauen sich stets auf Tetraaryl-diamino-diphosphornitridchloriden auf. Neben der Darstellung von Tetraphenylverbindungen ist erst 1971 auch die des ersten optisch aktiven Cyclotri(phosphazens), nämlich des 2.2-Dichlor-trans-4.6-bis(4-methylphenyl)-4.6-diphenylcyclotri(phosphazens) bekannt geworden (Lit.55).



Die nun besser zugänglichen methylsubstituierten Diphosphor-nitridchloride gestatten es, die Palette der Cyclotri(phospha-zene) zu erweitern und z.B. das geminal dreifach verschieden substituierte Cyclotri(phosphazen) 18 darzustellen (Versuch 6).



Die vorstehend dargestellte und erfolgreiche Synthesemethode versagt bei der Reaktion des Diamino-tetramethyl-diphosphornitridchlorids mit PCl_5 :



Auch bei einer Abwandlung der Bedingungen entsteht in keinem Fall das 2.2-Dichlor-4.4.6.6-tetramethylcyclotri(λ^5 phosphazen) 19.

1.2.3 ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren

Die Methylprotonen von Dichlor-dimethyl-diphenylcyclotri(phospha-zen) 18 liefern ein NMR-Signal bei -1.68 ppm. Dieses ist durch den benachbarten Phosphor, den Cl_2P - und den Ph_2P -Phosphor, je-weils zum Dublett, insgesamt also in 8 Linien aufgespalten. Die J_{PCH} - und J_{PNPCH} -Kopplungskonstanten betragen 13.8 und 2.3 bzw. 1.4 Hz. Die kleinere PNPCH-Kopplung ist dabei dem Ph_2P zuzuord-nen. Auch im gem. $\text{Ph}_4\text{Me}_2\text{P}_3\text{N}_3$ wird dafür 1.4 Hz beobachtet (Ver-such 53, Lit.138). Das ^{31}P -NMR-Spektrum besteht aus gleichinten-siven Signalen bei -34.3, -18.8 und -15.8 ppm. Sie werden dem

$\text{Me}_2\text{P-}$, $\text{Ph}_2\text{P-}$ und $\text{Cl}_2\text{P-}$ Phosphor zugeordnet. Die ^{31}P -Verschiebung des $\text{Ph}_2\text{P-}$ und $\text{Cl}_2\text{P-}$ Phosphors von 18 stimmen mit den im $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PCl}_2$ gut überein (Tabelle 1), die des $\text{Me}_2\text{P-}$ Phosphors liegt bei viel tieferem Feld als im gem. $\text{Ph}_4\text{Me}_2\text{P}_3\text{N}_3$ (Tabelle 4). Tendenzmäßig entspricht das aber der allgemein beobachteten Tieffeldverschiebung beim Cl/Ph-Austausch am Nachbarphosphor.

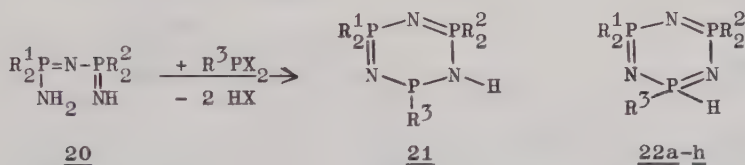
Tabelle 1 $\delta^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen von Cyclotri(phosphazenen)

Abhängigkeit vom Grad der Chlorsubstitution

	$\delta^{31}\text{P}(\text{ppm})$				
	Me_2P	Ph_2P	PhClP	Cl_2P	
$\text{Ph}_6\text{P}_3\text{N}_3$		-15.2			Lit. 209
$\text{Ph}_5\text{ClP}_3\text{N}_3$		-17.6	-28.7		Lit. "
cis $\text{Ph}_4\text{Cl}_2\text{P}_3\text{N}_3$		-19.0	-30.2		Lit. "
trans " "		-19.0	-28.5		Lit. "
gem. " "		-19.1		-16.6	Lit. " ,143
cis $\text{Ph}_3\text{Cl}_3\text{P}_3\text{N}_3$			-29.4		Lit. " ,79
trans " "			-30.3		Lit. " ,79
			-32.7		
gem. $\text{Ph}_2\text{Cl}_4\text{P}_3\text{N}_3$		-20.6		-18.3	Lit. "
$\text{Cl}_6\text{P}_3\text{N}_3$				-19.0	Lit. " ,143
gem. $\text{Ph}_4\text{Me}_2\text{P}_3\text{N}_3$	-26.9	-13.1			Versuch 53
gem. $\text{Ph}_2\text{Me}_2\text{Cl}_2\text{P}_3\text{N}_3$	-34.3	-18.8		-15.8	Versuch 6

1.3 Cyclisierung von P,P'-Diamino-diphosphornitridchloriden mit Chlorphosphinen

Die den Hydrochloriden zugrunde liegenden und daraus freigesetzten Aminodi(phosphazene) 20 cyclisieren mit Phosphor(III)-verbindungen (Phenylphosphit, Phenylphosponiten, Aminophosphinen) zu Cyclotri(phosphazenen) 22 mit phosphorständigem Wasserstoff (Lit.57,58,59,60). Auch trifunktionelle Partner ($R^3 = X = OPh$, NMe_2) reagieren dabei nur difunktionell zum Cyclotri(phosphazenen) 22b,e,g,h.

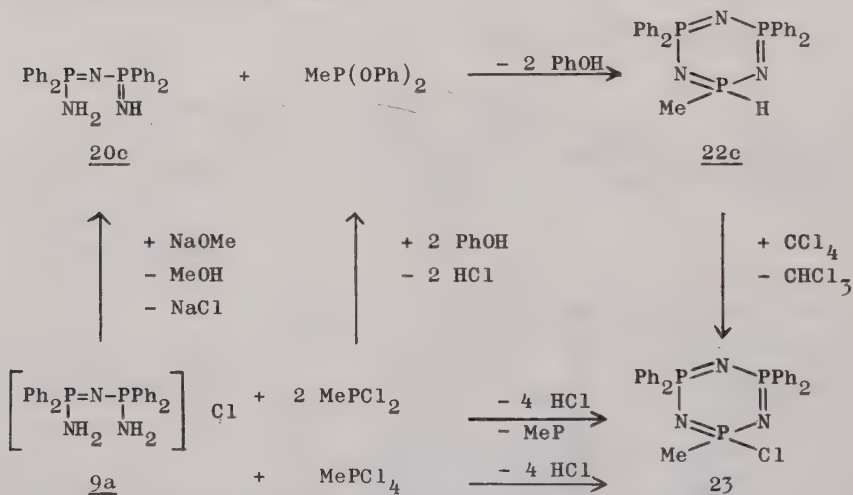


a	$R^1 = Me$	$R^2 = Me$	$R^3 = Me$	$X = OPh$
b	Me	Ph	OPh	
c	Ph	Ph	Me	
d	Ph	Ph	Et	
e	Ph	Ph	OPh	
f	NMe_2	NMe_2	Me	
g	NMe_2	NMe_2	OPh	
h	Ph	Ph	NMe_2	$X = NMe_2$

Möglicherweise könnte man auf das Freisetzen der empfindlichen Verbindung 20 (Lit.118) verzichten, wenn man die Hydrochloride 9 mit den reaktionsfähigeren Chlorphosphinen ($X = Cl$) anstelle der Phosphite umsetzte. Bei der Reaktion von Diamino-tetraphenyl-diphosphornitrid-chlorid mit Methyldichlorphosphin (Lit.14) entsteht jedoch das Chlorcyclophosphazenen 23 und nicht das Hydridocyclotri(phosphazenen) 22c (Versuch 8). Beim Aufnehmen des rohen 23

bleibt wenig eines gelben unlöslichen Produktes zurück. Der Stöchiometrie der Umsetzung nach sollte es sich dabei um polymeres MeP handeln. Die Analyse der isolierten Substanz entspricht etwa einer Verbindung MePO_2 , die durch Oxydation daraus entstanden sein könnte (Versuch 8, Lit.208).

Bislang ist 23 nur durch Chlorieren von 22c zugänglich (Abschnitt 2.3). Demgegenüber eröffnet sich hier ein 3 Stufen einsparender Syntheseweg:



Die Verbindung 23 kristallisiert sehr schlecht und kann meist nur als Öl erhalten werden. Sie wird jedoch durch die kristallinen Folgeprodukte aus der Umsetzung mit HNMe_2 und H_2NMe und auch durch seine ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren eindeutig belegt (Versuch 25,26). Leider läßt sich die an sich elegante Reaktion weder was die Substituenten am Aminodi(phosphazen)-hydrochlorid angeht (Versuch 9) noch bezüglich des Chlorphosphins (PhPCl_2 , Versuch 10

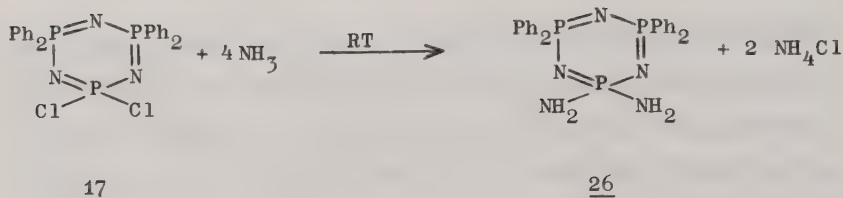
und Ph_2PCl , Versuch 11) zu einer verlässlichen Synthesemethode verallgemeinern. Das Monochlorcyclotri(phosphazen) 23 könnte in Anlehnung an die unter 1.2 beschriebenen Synthesen wohl auch mit MePCl_4 (anstelle des dort eingesetzten PCl_5) dargestellt werden.

2 Substitutionsreaktionen an Chlorcyclotri(phosphazenen)

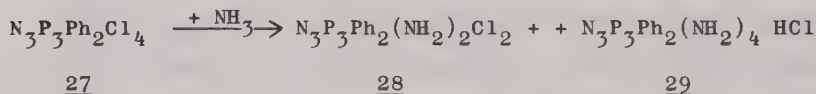
2.1 Substitutionen am 2.2-Dichlor-4.4.6.6-tetraphenylcyclotri(λ^5 phosphazen)

2.1.1 Umsetzung mit NH_3

Die Ammonolyse von Chlorcyclotri(phosphazenen) ist erst verhältnismäßig spät untersucht worden. Aus $(\text{Cl}_2\text{PN})_3$ und wäbrigem (Lit.37,61,62,67) oder gasförmigen NH_3 entsteht das geminale Diamino-tetrachlorcyclotri(phosphazen) (Lit.52,56,73,156) und erst mit flüssigem NH_3 oder NH_3 in organischem Lösungsmittel (Lit.66, 72) entsteht das Hexaaminocyclotri(phosphazen), das auch aus der Umsetzung von PCl_5 und flüssigem Ammoniak isoliert wurde (Lit.62, 66,41,134). In der Reihenfolge $(\text{Cl}_2\text{PN})_3 > \text{Ph}_2\text{Cl}_4\text{P}_3\text{N}_3 > \text{Ph}_4\text{Cl}_2\text{P}_3\text{N}_3$ nimmt die Reaktivität gegenüber einem gegebenen Amin stark ab. So reagiert das geminale Dichlor-tetraphenylcyclotri(phosphazen) 17 nur mehr bei erhöhter Temperatur mit MeNH_2 bzw. Me_2NH zur Bis(methylamino)- bzw. Bis(dimethylamino)-Verbindung 24, 25 ab (Lit.74,75). Die Ammonolyse von 17 wird dementsprechend vorteilhaft ebenfalls im Einschlußrohr durchgeführt und liefert das geminale 2.2-Diamino-4.4.6.6-tetraphenylcyclotri(λ^5 phosphazen) 26 (Versuch 12, Lit.76,201).



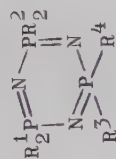
26 ist im Vergleich die schwächere Base, so daß es bei der Ammonolyse sofort frei anfällt (Lit.66,73,76). Im Gegensatz dazu entsteht aus geminalem Diphenyl-tetrachlorcyclotriphosphazen 27 und einem Überschuß an NH_3 neben dem Diamino-dichlordiphenylcyclotri(phosphazen) 28 das Hydrochlorid des geminalen Tetraamino-diphenylcyclotri(phosphazens) 29 (Lit.69).



Das ^{31}P -NMR-Spektrum von 26 besteht aus einem verbreiterten Signal bei -16.4 ppm für den phenylsubstituierten Phosphor und einem Triplet halber Intensität bei -11.7 ppm für den mit 4 Stickstoff-Atomen umgebenen Phosphor. Die J_{PNP} -Kopplungskonstante beträgt 16.8 Hz (Abb.1). Der Verschiebungswert des aminosubstituierten Phosphors ordnet sich gut ein. Tabelle 2 gibt einen Überblick über $\delta^{31}\text{P}$ -Werte des aminosubstituierten Phosphors in Cyclotri(phosphazenen) und zeigt die allgemeine Feldabverschiebung mit zunehmender N-Methylierung.

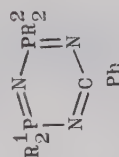
Tabelle 2

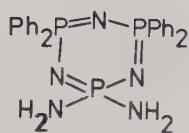
Abhängigkeit von $\delta^{31}\text{P}$ des aminosubstituierten Phosphors von der N-Methylierung an Cyclotri(phosphazenen) und Diazatriphosphorinen



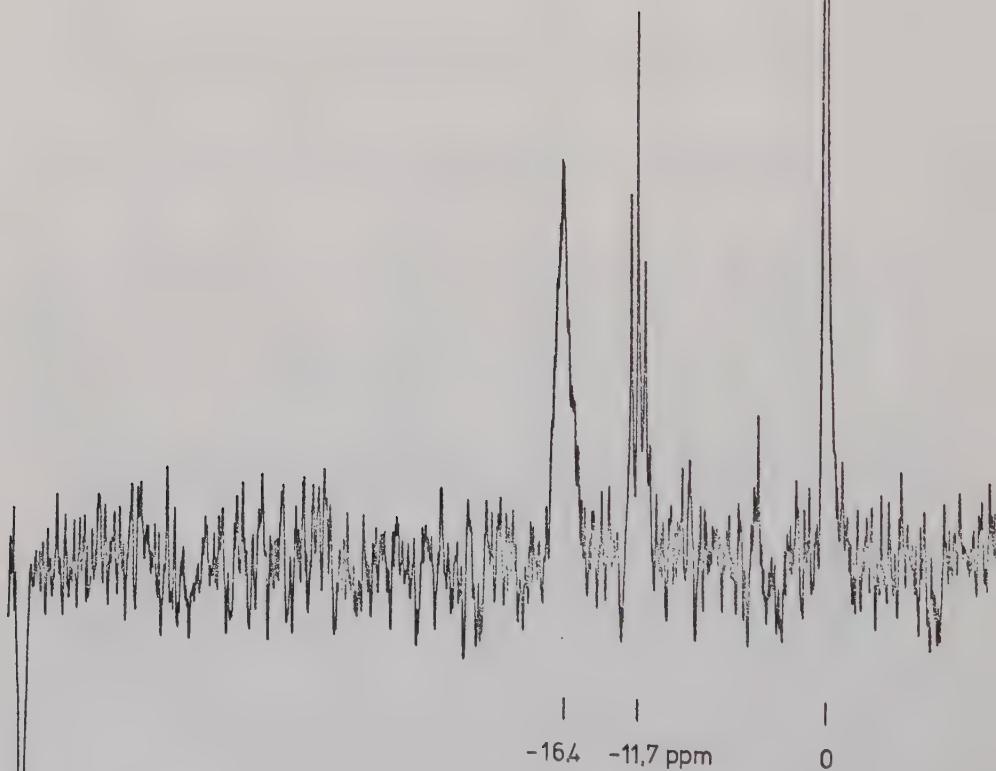
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	$\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$	
NH ₂	NH ₂	NH ₂	NH ₂	-15,3; -18,8	Lit. 185, 87
NHMe	NHMe	NHMe	NHMe	-24	Lit. 87
NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	-25	Lit. 87
Cl	Cl	NH ₂	NH ₂	-9,0; -8,6	Lit. 68, 87
Cl	Cl	NHMe	NHMe	-12,3	Lit. 87
Ph	Ph	NH ₂	NH ₂	-11,7	Versuch 12
Ph	Ph	NHMe	NHMe	-18	Lit. 74, 87
Ph	Ph	NMe ₂	NMe ₂	-21,8	Versuch 13
Ph	Ph	Me	NH ₂	-21,7	Versuch 24
Ph	Ph	Me	NHMe	-23,5	Versuch 25
Ph	Ph	Me	NMe ₂	-28,2	Versuch 26
Ph	Me	NH ₂	NH ₂	-16,4	Versuch 16
Ph	Me	NHMe	NHMe	-16,4 ^a	Versuch 17
Ph	Me	NMe ₂	NMe ₂	-21,6	Versuch 18
NH ₂	NH ₂			-18,7	Lit. 166
NMe ₂	NMe ₂			-32,3	Lit. 166

a) HCl-Addukt





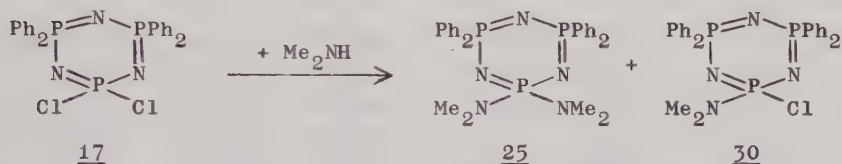
26



$J_{\text{PNP}} = 16.8 \text{ Hz}$
(Triplet)

Abb.1 ^{31}P -NMR-Spektrum

Um die bislang fehlenden ^{31}P -NMR-Verschiebungen zu erhalten, wird das schon von anderer Seite (Lit.74) dargestellte Bis-(dimethylamino)-tetraphenylcyclotri(phosphazen) 25 nochmals synthetisiert und vermessen (Versuch 13). Daneben entsteht in etwa 10% das bislang noch nicht beschriebene Monosubstitutionsprodukt 30 (Tabelle 4).



Seine ^{31}P -Signale liegen mit -17.6 und -27.5 ppm bei etwas tieferem Feld als die von 25 mit -16.4 und -21.8 ppm, jeweils für den phenyl- bzw. aminosubstituierten Phosphor. Noch eindeutiger ist die Identifizierung aufgrund der ^1H -NMR-Spektren möglich (Tabelle 3a).

Die Verschiebung der Dimethylaminoprotonen der Me_2NPCl -Gruppe in 30 und die der $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}$ -Gruppe in 25 betragen -2.71 bzw. -2.50 ppm. Sie liegen damit innerhalb der Grenzen der in der Literatur aufgefundenen Werte (-2.64 bis -2.72 ppm bzw. -2.53 bis -2.64 ppm). Die Beträge der J_{PNCH} -Kopplung der Me_2NPCl -Gruppe in 30 und der $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}$ -Gruppe in 25 ergeben sich zu 17.0 bzw. 11.8 Hz und fügen sich gut in den Bereich der bislang erhaltenen Werte (12.0 ± 0.5 bzw. 11.7 ± 0.8 Hz) ein (Tabelle 3b).

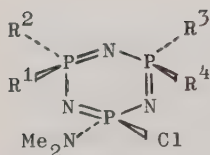


Tabelle 3a

$\delta^1\text{H}$ und J_{PNCH} der Dimethylaminoprotonen

R^1	R^2	R^3	R^4	$\delta^1\text{H}(\text{ppm})$	$J_{\text{PNCH}}(\text{Hz})$	Lit.
Cl	Cl	Cl	Cl	-2.72	18.0	200
Cl	F	Cl	Cl	-2.72 ^a	17.4	200
F	F	Cl	Cl	-2.71	17.9	200
F	F	Cl	F	-2.72 ^a	17.0	200
F	F	F	F	-2.71	17.2	200
Cl	Cl	NPPh_3	Cl	-2.64	17.0	158
Cl	NPPh_3	Cl	NMe_2	-2.64	17.0	158
Cl	NPPh_3	NMe_2	Cl	-2.50	17.0	158
Cl	NMe_2	NMe_2	Cl	-2.64	17.3	183
Cl	NMe_2	Cl	NMe_2	-2.69	17.1	183
				-2.66	17.2	183
NMe_2	NMe_2	Cl	Cl	-2.66	16.5	183
NMe_2	NPPh_3	Cl	NMe_2	-2.59	17.0	185
Cl	NMe_2	NMe_2	NMe_2	-2.65	16.6	183
NMe_2	NMe_2	Cl	NMe_2	-2.64	16.5	183
NMe_2	NMe_2	NMe_2	NMe_2	-2.61 ^b	15.5	184
				-2.58 ^c	16.2	184
Ph	Ph	Ph	Ph	-2.71	17.0	Versuch 13

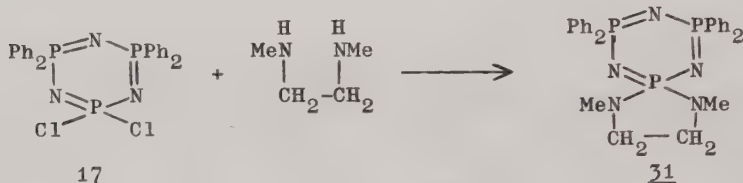
a) nicht aufgelöst für cis und trans

b) in CCl_4 vermessen

c) in C_6H_6 vermessen

2.1.2 Umsetzung mit NN'-Dimethyl-äthylendiamin

Mit NN'-Dimethyl-äthylendiamin reagiert 17 glatt zu einem Spirocyclus 31 (Versuch 14).



Dieses Ergebnis ist bedeutsam zum Vergleich mit dem erfolglosen Bemühen, ausgehend von 17 ein Spirobi[cyclotri(phosphazene)] aufzubauen (Abschnitt 6.3).

Halogensubstituierte Cyclotri(phosphazene) schließen mit NN'-Dimethyl-äthylendiamin zu Spirobi- und Spirotricyclen (Lit.96,97). Bei der Reaktion des Hexachlorcyclotri(phosphazens) mit Äthylen- bzw. Propylendiamin hingegen wird die Ansa- gegenüber der Spiroform bevorzugt (Lit.98,99). Die Umsetzung von $(\text{Cl}_2\text{PN})_3$ mit o-Phenylendiamin zeitigt neben den Spirobi- und Spirotricyclen durch vollständige Substitution auch den Spirotetracyclus (Lit. 100,101).

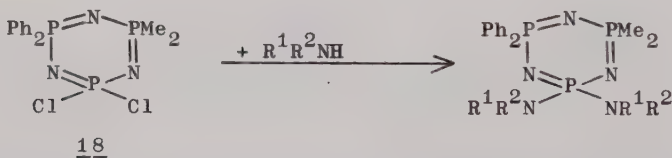
Im Protonenspektrum von 31 (Tabelle 4) zeigen sich neben dem Multiplett der Phenylprotonen bei -7.6 ppm zwei Dubletts bei -3.1 und -2.3 ppm, die den Methylen- ($J_{\text{PNCH}} = 10.4 \text{ Hz}$) bzw. den Methylprotonen ($J_{\text{PNCH}} = 11.4 \text{ Hz}$) zuzuordnen sind. Eine weitere Aufspaltung der Dubletts durch die beiden anderen Phosphorkerne des Phosphazenerings ist nicht zu beobachten. Bei den analogen chlor- (aber nicht fluor) substituierten Verbindungen $\text{Cl}_4(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{P}_3\text{N}_3$ beträgt diese long-range-Kopplung etwa 1 Hz (Lit.97).

Die Umsetzung von 17 mit NN'-Dimethylharnstoff führt nicht zum Bicyclus $N(Ph_2PN)_2P(NMe)_2CO$ (Versuch 15). Dieser konnte aber umgekehrt vom Vierring $Cl_3P(NMe)_2C=O$ (Lit.64) ausgehend durch Ankondensieren des Sechsrings dargestellt werden (Lit. 103).

2.2 Substitutionen am 2.2-Dichlor-6.6-dimethyl-4.4-diphenyl-cyclotri(λ^5 phosphazen)

2.2.1 Umsetzungen mit NH_3 , H_2NMe und $HNMe_2$

Der Austausch zweier Phenyl- gegen Methylgruppen bringt für das Dichlor-dimethyl-diphenylcyclotri(phosphazen) 18 (Kapitel 1.2.2) gegenüber dem Dichlor-tetraphenylcyclotri(phosphazen) 17 eine deutliche Steigerung der Reaktivität der PCl -Funktion. NH_3 , H_2NMe und $HNMe_2$ reagieren damit bei 0° bzw. $-10^\circ C$ rasch ab.



<u>33</u>	R^1	R^2	Versuch
a	H	H	16
b	Me	H	17
c	Me	Me	18

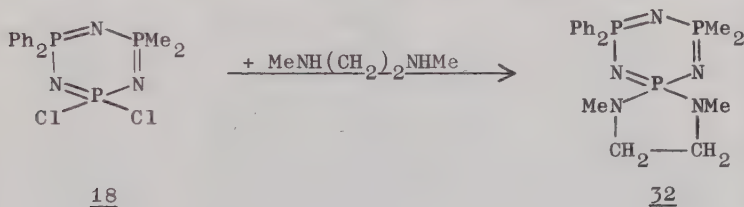
33b fällt dabei als Hydrochlorid an.

2.2.2 Umsetzung mit NN'-Dimethyl-äthylendiamin

NN'-Dimethyl-äthylendiamin reagiert mit 18, obwohl dieses überschüssig vorgelegt war einheitlich zum 4.4-Diphenyl-6.6-dimethyl-

cyclotri(λ^5 phosphazen)-2.2-bis(NN'-dimethyläthylendiamin) 32.
Untermolekulare Verknüpfungen bleiben aus (Lit.163).

Die im Protonenspektrum von 32 (Tabelle 5,6) auftretenden Signale der PN-Methyl- und der PN-Methylen-Gruppierung spalten zum Dublett auf und unterscheiden sich in ihren Verschiebungs- und Kopplungswerten kaum gegenüber den entsprechenden Werten der Tetraphenylverbindung 31. Das Protonenspektrum von 32 zeigt zusätzlich das Signal der PMe-Protonen bei -1.56 ppm. Es ist durch den benachbarten und den entfernten PPh_2 - und PN_4 -Phosphor zum Doppeltriplett aufgespalten. Seine J_{PCH} und J_{PNPCH} Kopplungskonstanten betragen 14.0 und 1.3 Hz (Versuch 19).



2.5 Halogenierung des 2-Hydrido-2-methyl-4.4.6.6-tetraphenyl-cyclotri(λ^5 phosphazens)

2.3.1 Umsetzung mit CCl_4 und BrCCl_3

Wie schon im Abschnitt 1.3 erwähnt, führt die Reaktion von Amino-di(phosphazenen) nicht nur mit Chlorphosphoranen sondern auch mit P(III)-Verbindungen RPX_2 zu Cyclotri(phosphazenen). Mit $\text{X} = \text{Cl}$ entstehen sofort Chlorcyclotri(phosphazene), mit $\text{X} = \text{OPh}$, NMe_2 entstehen Hydridocyclotri(phosphazene), die nachträglich halogeniert werden können. Als elegantes Agens eignen sich Kohlenstoff-tetrahalogenide dafür. Bislang sind mit dieser Reaktion bereits

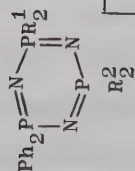


Tabelle 5 $\delta^1\text{H}$ - und ^{31}P -NMR-Verschiebungen der gem. Cyclotri(phosphazene)

R^1	R^2	$\delta^1\text{H}(\text{ppm})$				$J(\text{Hz})$			$\delta^{31}\text{P}(\text{ppm})$			Versuch
		Ph	Me	R^2	J_{POCH}	J_{PNPCH}	J_{PNCH}	Ph_2P	Me_2P	R_2^2P		
Me	Cl	-7.6	-1.68		13.8	2.3 1.4		-18.8	-34.3	-15.8		6
Me	NH_2	-7.5	-1.53	-4.50	14.4	1.9 1.7		-16.4	-32.4	-16.4		16
Me	NHMe	-7.6	-1.45	-2.40	14.0	a	13.0	-15.4	-29.3	-16.4		17
Me	NMe_2	-7.6	-1.45	-2.46	14.3	1.4	12.0	-15.4	-28.9	-21.6		18
Me	MeNCH_2	-7.6	-1.56	-2.34 -3.10	14.0	1.3	11.6 10.7	-18.6	-35.1	-20.7		19
Ph	MeNCH_2	-7.6		-2.30 -3.10			11.4 10.3	-18.4		-22.4		14
a) Hydrochlorid												

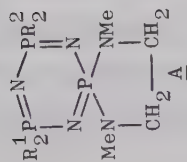
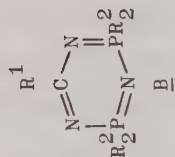


Tabelle 6 $\delta^1\text{H}$ und J_{PNCH} von Dimethyläthylen-diaminocyclo-
tri(phosphazen) A und Diphosphatriazine B

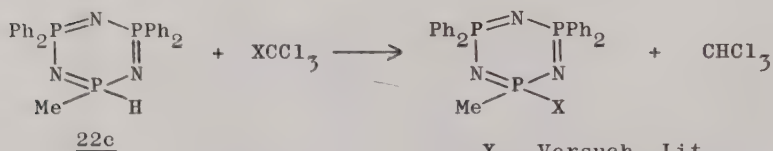
		$\delta^1\text{H}(\text{ppm})$				$J \text{ (Hz)}$			
	R^1	R^2	PMe	NMe	NCH_3	NCH_2	J_{PNCH_3}	J_{NCH_2}	J_{PNPCH}
A	Ph	Ph			-2.30	-3.10		10.3	Versuch 14
A	Ph	Me	-1.56		-2.34	-3.10		10.7	Versuch 19
A	Cl	Cl			-2.58	-3.18		10.0	Lit. 97
A	Cl	MeNCH_2			-2.95	-3.18		12.0	Lit. 97
A	F	MeNCH_2			-2.50	-3.12		11.0	Lit. 97
A	F	F			-2.55	-3.19		10.8	Lit. 97
B	NMe_2	MeNCH_2		-2.96	-2.42	-3.10		10.3	Lit. 77



acyclische Aminophosphine in Chlorphosphazene übergeführt worden (Lit.81). Es zeigt sich nun, daß auch das Hydrido-methyl-tetraphenylcyclotri(phosphazene) 22c der Reaktion



zugänglich ist. Es werden die Halogenocyclotri(phosphazene) 23 und 34 erhalten.



	X	Versuch	Lit
<u>23</u>	Cl	20	86,208
<u>34</u>	Br	21	

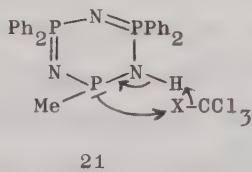
Verglichen mit $(\text{Cl}_2\text{PN})_3$ sind die Halogeno-methyl-tetraphenylcyclotri(phosphazene) gegen Wasser erheblich empfindlicher. Der Austausch des P-H Wasserstoffs gegen die Halogene Chlor und Brom ist daher unter peinlichem Feuchtigkeitsausschluß durchzuführen. Dabei arbeitet man entweder in CCl_4 oder mit den Gemischen $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ bzw. $\text{BrCCl}_3/\text{CHCl}_3$.

Die Protonen der Methylgruppe in 23 und 34 erleiden gegenüber 22c durch den größeren Elektronenbedarf des neuen Substituenten eine Feldabwärtsverschiebung (vgl. Tabelle 7). Ihr Signal wird durch den substituierten Phosphor und die beiden übrigen Phosphoratome zum Doppeltriplett aufgespalten. J_{PCH} beträgt 17.4 bzw. 17.0 Hz, J_{PNPCH} noch 2.0 Hz. Der ^{31}P -Wert der PMeCl - in 23 liegt

im Vergleich zur PCl_2 -Gruppierung beim Dichlor-tetraphenylcyclotri(phosphazenen) um 22 ppm bei tieferem Feld (vgl. Tabelle 4).

Allgemein ist die Einführung einer Alkylgruppe anstelle von Chlor am Phosphor von einem Abschirmungsverlust begleitet (Lit. 87).

Die Reaktion des Hydrido-methyl-tetraphenylcyclotri(phosphazens) mit XCCl_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ist über die dazu tautomere Phosphazan-form 21 zu formulieren:



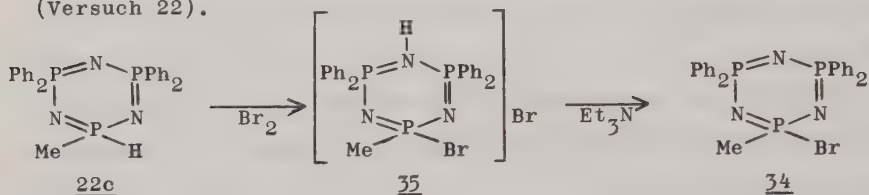
Ihr Phosphinphosphor ermöglicht den nucleophilen Angriff auf das Chlor bzw. das Brom des Reaktionspartners XCCl_3 (Lit.58). Das freigesetzte CCl_3^- -Anion greift anschließend, unter eigener Neutralisation, den Wasserstoff am Phosphazanstickstoff nucleophil an. Dabei entsteht Chloroform. Damit verbunden ist der Ladungsausgleich am Phosphor, der zur PN-Doppelbindung führt.

Auch mit anderen Elektrophilen reagiert 22c offenbar über die Gleichgewichtsform 21 ab (Lit.82).

Ohne Isolierung des Chlorcyclotri(phosphazens) gelingt in einer Eintopfreaktion der $\text{H}/\text{NR}^1\text{R}^2$ Austausch im 2-Hydrido-2-methyl-4.4.6.6-tetrakis(dimethylamino)-cyclotri(phosphazenen) mit überschüssigem Dialkylamin in siedendem CCl_4 (Lit.80). Bei den 2-Aminotriaza-phosphorinen reagiert die $\text{H}/\text{N}(\text{CH}_2)_n$ ($n = 2, 4$) Substitution im ersten Fall nur bei Zugabe von Et_3N .

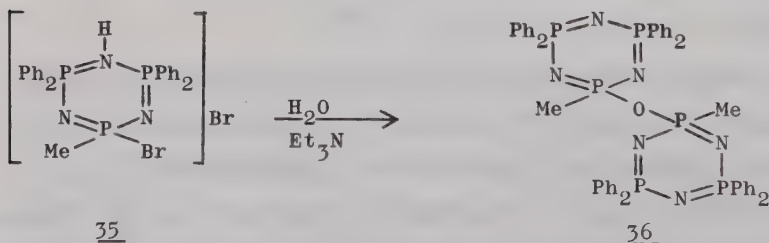
2.3.2 Umsetzung mit Brom

Die Umsetzung von 22c mit einer äquimolaren Menge Brom ergibt Monobrom-methyl-tetraphenylcyclotri(phosphazen)-hydrobromid 35 (Versuch 22).



Gegenüber dem zugrunde liegenden Bromcyclo(triphsphazen) 34 sind beim Hydrobromid 35 das ^1H -Signal der Methylgruppe etwas, vor allem aber das Ph_2P - jedoch nicht das MeBrP -Signal zu tieferem Feld verschoben (Tabelle 7). Das kann als Hinweis dafür gewertet werden, daß das Proton hauptsächlich an den zum bromsubstituierten Phosphor paraständigen Stickstoff gebunden ist.

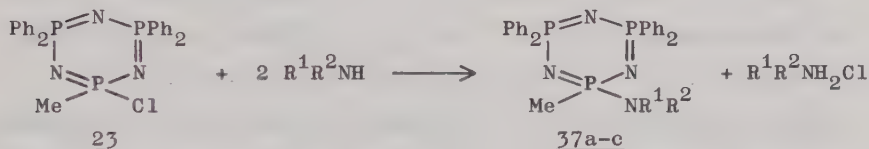
Triäthylamin setzt aus dem Hydrobromid 35 das Phosphazen 34 frei, Spuren von Feuchtigkeit hydrolysieren es zum Bis(2-methyl-4.4.6.6-tetraphenylcyclotri(λ^5 phosphazen-2-yl)oxan) 36 (Versuch 23,30,31, Lit.210).



2.4 Substitutionen am 2-Chlor-2-methyl-4.4.6.6-tetraphenylcyclotri(λ^5 phosphazen)

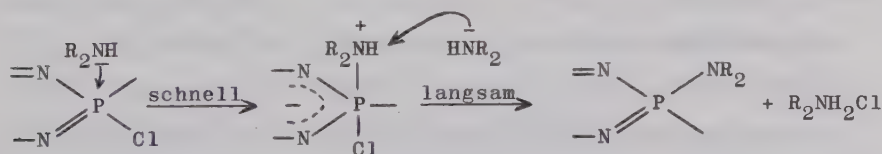
2.4.1 Umsetzung mit NH_3 , MeNH_2 und Me_2NH

Im Vergleich zum relativ reaktionsträgen gem. Dichlor-tetraphenylcyclotri(phosphazen) 17 (vgl.2.1) und auch zu anderen gem. Dichlor-cyclophosphazenen (Lit.77,87) reagiert das Chlor-methyl-tetraphenylcyclotri(λ^5 phosphazen) 23 mit Aminen leicht und vollständig unter Substitution des Chlors (Versuche 24-26).



	R^1	R^2	Versuch
a	H	H	24
b	H	Me	25
c	Me	Me	26

Diese Beobachtung steht im Einklang mit einer zweistufigen Substitutionsreaktion (Lit.90), deren erster Schritt der nucleophile Angriff auf den Phosphor schnell und deren zweiter, der nucleofuge Austritt des Chloranions langsam und geschwindigkeitsbestimmend abläuft. Dieser Schritt wird offenbar durch die elektronenschiebende Methylgruppe gefördert.



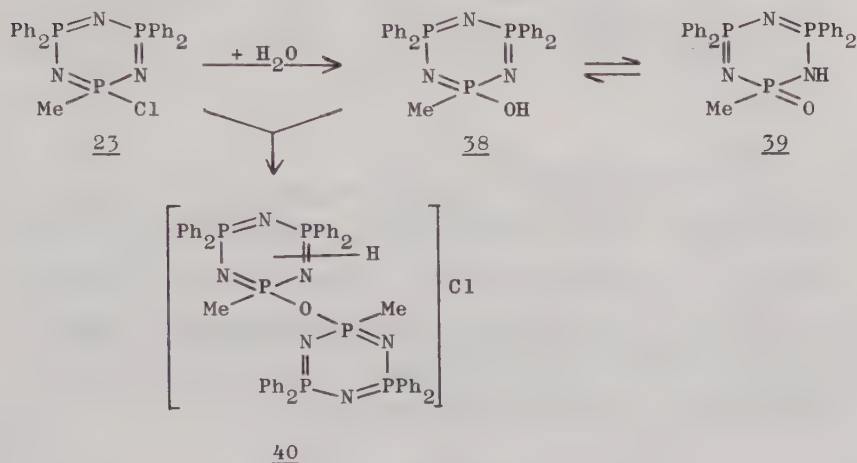
Durch Aminolysen bei Raumtemperatur bzw. bei Eiskühlung entstehen die Amino-cyclotri(phosphazene) 37a-c als farblose kristalline Verbindungen (zum Gang der Schmelzpunkte vgl. Diagramm 1, Seite 42). Der MePNR¹R²-Phosphor in den Methyl-tetraphenylcyclotri(phosphazenen) 37a-c zeigt mit zunehmender Methylierung des exocyclischen Stickstoffs eine Feldabverschiebung (siehe Tabelle 2 auf Seite 21).

Versuche, das Chlor-methyl-tetraphenylcyclotri(phosphazen) 23 mit Hexamethyldisilazan umzusetzen, blieben ohne Erfolg. Sowohl bei der Umsetzung in siedendem Benzol wie auch beim Erhitzen mit überschüssigem Disilazan wurde 23 unverändert zurückgewonnen (Versuch 27). Auch mit Methylamino-methyl-tetraphenylcyclotri(phosphazen) 37b setzt sich das Chlor-methyl-tetraphenylcyclotri(phosphazen) 23 nicht um (Versuch 28), wie ja auch bei den vielen Umsetzungen von Chlorcyclophosphazenen mit Ammoniak und primären Aminen niemals eine Mehrfachreaktion am gleichen Stickstoff, d.h. eine Verknüpfung zweier Phosphazenenringe über eine Aminobrücke beobachtet wurde (Lit.89). Auch eine thermische Kondensation von 37a gelingt nicht (Versuch 29).

2.4.2 Umsetzung mit H₂O

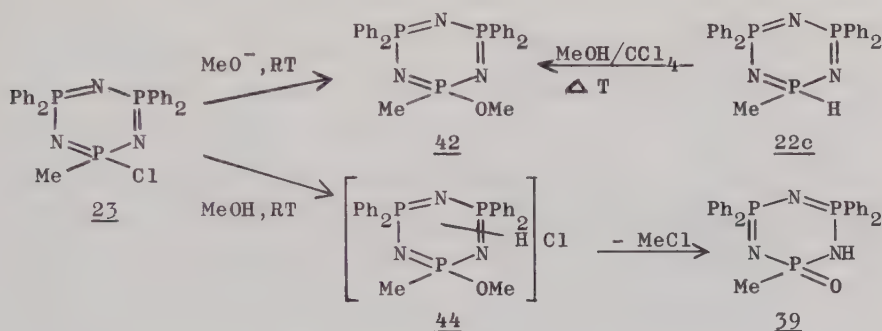
Entsprechend der bereits bei den Substitutionsreaktionen mit NH₃ und den Aminen gefundenen Abstufung der Reaktionsbereitschaft (vgl. Abschnitt 2.4.1) ist, verglichen mit (Cl₂PN)₃ oder gem.Dichlor-tetraphenylcyclotri(λ⁵phosphazen), das Methyl-chlor-tetraphenylcyclotri(λ⁵phosphazen) 23 auch gegen Feuchtigkeit erheblich empfindlicher. Beim Arbeiten mit 23 läßt sich deshalb seine Hydrolyse nicht immer ganz vermeiden. So bleibt beim Chlorieren

des Hydrido-methylcyclophosphazens 22c mit CCl_4 nach dem Aufnehmen von 23 in CH_2Cl_2 meistens ein Rückstand, in dem ein Hydrolyseprodukt von 23 vermutet wurde (Lit.210).



Es handelt sich dabei jedoch nicht um das Hydroxycyclophosphazen 38 oder sein Tautomeres 39 sondern um das Hydrochlorid des Bis(2-methyl-4.4.6.6-tetraphenylcyclotri(λ^5 phosphazen-2-yl)-oxan 40. Es entsteht offenbar durch Reaktion von 38 $\rightleftharpoons$ 39 mit einem zweiten Mol des Chlorcyclophosphazens 23. Inzwischen konnte 36 auf diese Weise auch tatsächlich synthetisiert werden (Lit.94). Wie erwartet ließ sich die Base 36 auch aus dem Hydridocyclophosphazen 22c in siedendem CCl_4 bei Anwesenheit von feuchtem Diäthylamin verifizieren (Versuch 31). Die symmetrische POP-Verknüpfung der beiden Cyclophosphazenenringe geht aus dem ^1H -NMR-Signal der Methylgruppe hervor, das den A-Teil eines $[\text{A}_2\text{X}]_2$ -Spinsystems darstellt (Versuch 30,31).

Das Chlor-methyl-tetraphenylcyclotri(phosphazen) 23 reagiert dagegen schon bei Raumtemperatur mit einer Natriummethylatlösung vollständig zur Methoxy-Verbindung 42 ab (Versuch 32). Auch das Hydrido-methylcyclotri(phosphazen) 22c ergibt in einem siedenden MeOH/CCl₄-Gemisch das Methoxy-methylcyclotri(phosphazen) 42 (Versuch 33).



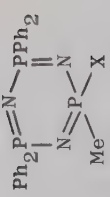
Mit Methanol entsteht bei Raumtemperatur sein Hydrochlorid 44 (Versuch 34, Lit. 210). Dieses Hydrochlorid zersetzt sich unter Abspaltung von Methylchlorid zum 2-Methyl-4.4.6.6-tetraphenylcyclo-3.5-di(phosphazen)-2-on 39 (Versuch 35). Seine Identität ergibt sich durch Vergleich mit einer unabhängig durch Oxidation von Hydrido-methyl-tetraphenylcyclotri(phosphazen) 22c dargestellten Substanz (Lit. 94).

2.4.4 Schmelzpunkte

Schmelzpunkte der isomeren $\text{Ph}_4(\text{NH}_2)_2\text{P}_3\text{N}_3$ -Verbindungen

gem. 2.2	194-196°C
nongem. cis 2.4	191-192°C
nongem. trans 2.4	149-150°C

HY Tabelle 7 NMR-Daten der Methyl-tetraphenylcyclotri(phosphazene)



	HY	X	δ ^1H (ppm)			J (Hz)			^{31}P (ppm)		
			Ph	Me	X	J _{PCH}	J _{PNPCH}	J _{PCH}	Ph ₂ P	MePX	
<u>22c</u>	-	H	-7.4	-1.57	-7.65	15.1	2.0	-	-12.9	2	-6.9
	HCl	H	-7.4	-1.85	-7.83	15.1	1.7	-	-		1
<u>23</u>	-	Cl	-7.5	-1.97 DT	- ^a	17.4	2.0	-	-15.3	2	-38.4
											1
<u>34</u>	-	Br	-7.5	-2.03 DT	- ^a	17.0	2.0	-	-14.9	2	-38.3
<u>35</u>	HBr	Br	-7.6	-2.41 DT	- ^a	17.6	2.0	-	-22.9	2	-38.4
											1
<u>50</u>	-	Me	-7.3	-1.53 DT	-	14.3	1.4 ^b	-	-13.1	2	-26.9
			-7.8								1
	HCl	Me	-7.5	-1.98 D	-	14.4	-	-	-18.8 ^c	2	-39.6
			-8.2								1
<u>37a</u>		NH ₂	-7.6	-1.53 DT	-2.75 ^a	15.9	1.1	-	-13.9	2	-21.7
	HCl	NH ₂	-7.6	-1.87 D _V	- ^a	16.6	0.5	-	-20.5	2	-25.6
	HBr	NH ₂	-7.6	-1.80 D _V	- ^b	16.1	-	-	-21.4	2	-22.9
<u>37b</u>	-	NHMe	-7.6	-1.56 DT	-2.34 D	16.1	1.1 ^c	14.5	-16.0	2	-23.5
											1
<u>37c</u>	-	NMe ₂	-7.5	-1.51 DT	-2.45 D	15.6	1.3 ^a	12.7	-14.1	2	-28.2
<u>42</u>	-	OMe	-7.7	-1.59 DT	-3.28 D	17.4	1.2 ^{a,d}	13.1	-15.2	2	-29.9
<u>44</u>	HCl	OMe	-7.7	-1.96 D _V	-3.43 D	17.5	0.8 ^a	13.5	-20.6	2	-32.0
							^b		-21.0	2	-31.5
HSbCl ₆		OMe	-7.6	-1.98 D _V	-3.48 D	17.4	-	14.0	-21.1	2	-31.4
											1
-	SMe		-7.6	-1.87 DT	-1.97 D	15.9	2.1	13.1	-14.1	2	-38.6
HJ	SMe		-7.6	-2.41 DT	-2.11 D	15.5	1.4 ^a	15.8	-20.2	2	-47.1
											1
-	0/2		-7.6	-1.38 DT	-	17.0 ^e	1.5	a	-14.5	2	-20.4
<u>40</u>	HCl	0/2	-7.6	-1.45 DT	-	17.5 ^e	1.4	a	-15.7	2	-22.4
											1
											Vers. 31
											Vers. 30

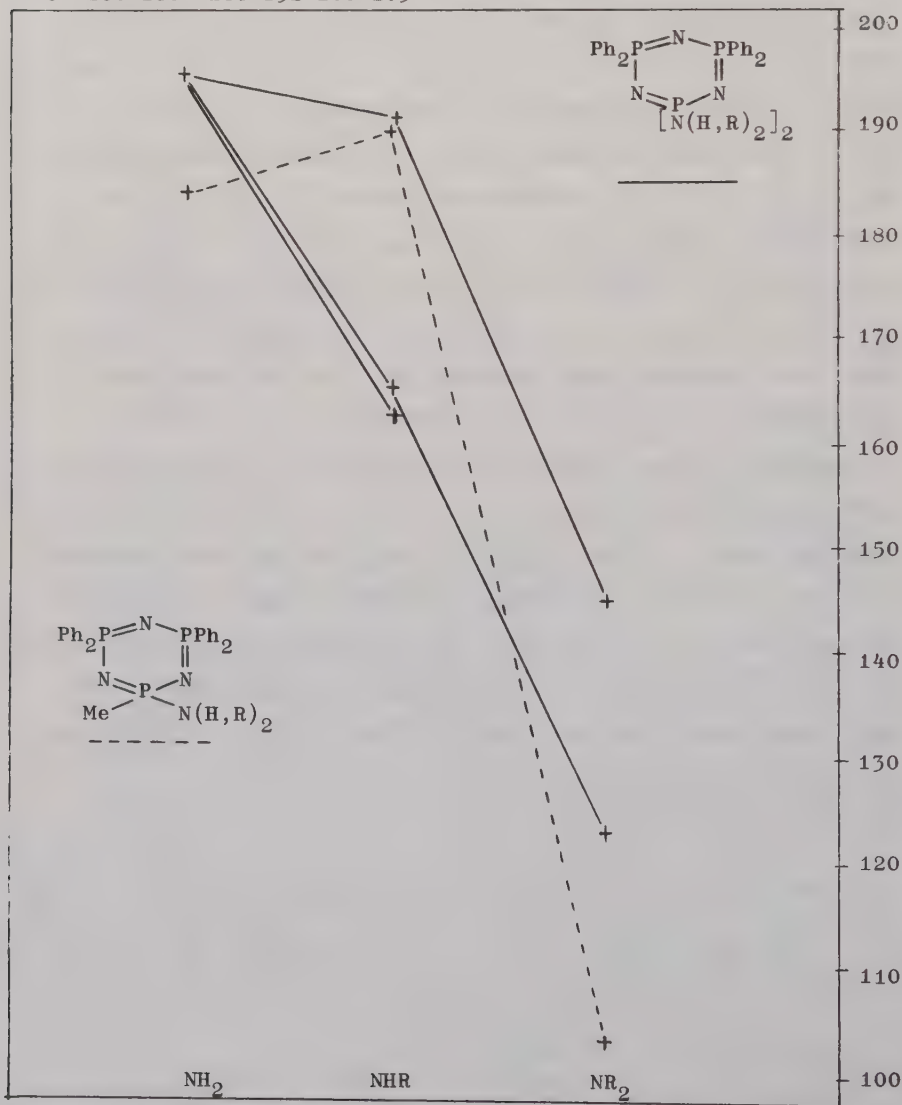
a) vermessen in CH₂Cl₂ d) Lit. 94
 b) = = CH₃OH e) J = J_{PCH} + J_{POPCH}
 c) = = CHCl₃

Der Anstieg der Schmelzpunkte der isomeren Diamino-tetraphenyl-cyclotri(phosphazene) kann neben der zunehmenden Symmetrie und damit stabilerem Kristallgitter auch in der Ausbildung intermolekularer N-H...N-Wasserstoffbrücken zu suchen sein. Die Anordnung der Aminogruppen zeigt von der trans- über die cis- zur geminalen Verbindung ein für die Wasserstoffbrückenbindung immer günstiger werdende Annäherung der NH...H Atome zweier Moleküle. Bei vollständigem Austausch der Wasserstoffatome gegen Methyl-, Äthyl- oder t-Butylgruppen sinkt in der Regel der Schmelzpunkt um 50-70°C ab, obwohl zunehmendes Molekulargewicht allgemein eine Schmelzpunktserhöhung mit sich bringt. Wird nur ein Wasserstoffatom gegen die sterisch nicht anspruchsvolle Methylgruppe ausgetauscht, so kann das restliche Wasserstoffatom am Stickstoff noch eine Brückenbindung eingehen, was sich in einem Schmelzpunktsabfall von nur 4°C überzeugend darlegt. Die sterisch voluminösen Äthyl- bzw. t-Butylgruppen verhindern eine günstige Annäherung. Sie lassen somit nur eine abgeschwächte Wasserstoffbrückenbindung zu. Dies zeigt sich im größeren Schmelzpunktsabfall von etwa 30°C. Bei $N(Ph_2PN)_2PMeNHMe$ steigt gegenüber der entsprechenden Aminoverbindung der Schmelzpunkt zunächst an. Bei weiterem H/Me-Austausch fällt trotz erhöhtem Molekulargewicht der Schmelzpunkt, was auch hier auf das Fehlen der Wasserstoffbrückenbindung zurückgeführt werden kann (Abb.1).

Diagramm 1 Schmelzpunkte geminalsubstituierter Tetraphenyl- und monosubstituierter Tetraphenyl-methylcyclo-tri(phosphazene)

R	NH ₂	NHMe	NMe ₂	NHEt	NHt-Bu	NEt ₂	
°C	194-196	190-192	145	165	162-163	122-123	Lit.74

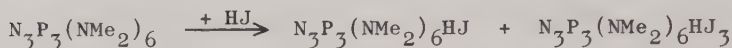
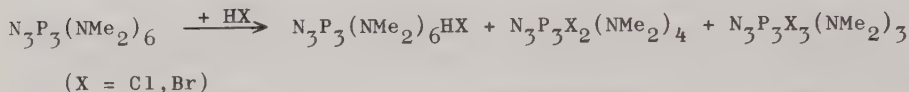
R	NH ₂	NHMe	NMe ₂
°C	180-186	188-191	100-105



3 Protonierung der Cyclotri(phosphazene)

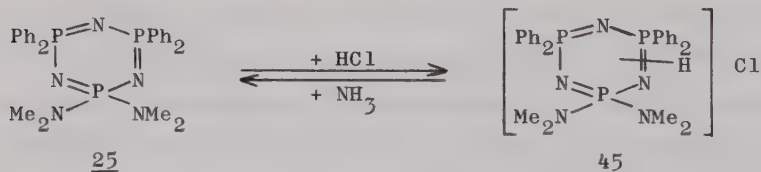
Cyclotri(phosphazene) sind je nach Art der Substituenten mehr oder weniger starke Basen und können dementsprechend in Salze übergeführt werden (Lit.104,105,113,114,134). An cyclischen organosubstituierten Phosphazenen wird stets die Protonierung des Ringstickstoffs beobachtet (Lit.8,109,110,114). Amino-cyclotri(phosphazene) nehmen bis zu 3 Moleküle HCl auf (Lit. 105,108) und geben noch mit Essigsäure Salze (Lit.113). In einigen Fällen peralkylaminosubstituierter Cyclo(triposphazene) sind diese basischer als das zugrunde liegende Amin. Sie fallen dementsprechend bei ihrer Darstellung aus dem Chlorcyclophosphazen und überschüssigem Amin als Hydrochloride an (Lit.107, 109,112,113,134). Von phenylsubstituierten Cyclotri(phosphazenen) sind ebenfalls Salze bekannt (Lit.114). Im allgemeinen ist in den Salzen das Proton an einen Ringstickstoff gebunden. Die Protonierung im gem. $N_3P_3Cl_2(NHPr^i)_4 \cdot HCl$ am Ringstickstoff zwischen den beiden aminosubstituierten Phosphoratomen ist durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen (Lit.106). Bei Amino-cyclophosphazenen führt die Einwirkung von Halogenwasserstoffen womöglich über die Salzbildung hinaus auch zur Desaminierung. Im Trimethyl-tris(dimethylamino)cyclotri(phosphazen) werden mit HCl in siedendem Xylol alle NMe_2 -Gruppen durch Chlor substituiert (Lit.85). Dagegen bleibt im Diamino-tetrachlorcyclotri-(phosphazen) beim Kochen mit HCl in Dioxan (siehe Seite 74) eine der beiden NH_2 -Gruppen erhalten (Lit.68). Die Reaktion von Hexakis(dimethylamino)cyclotri(phosphazen) mit Chlor- oder Bromwasserstoff in siedendem Xylol liefert neben den Hydrohalogeniden

durch teilweise Desaminierung die cis- und trans-Di- und Trihalogeno-cyclotri(phosphazene). Mit Jodwasserstoff entsteht nur das Hydrojodid und das Hydrotrijodid. Ein Jodphosphazen wird dabei nicht festgestellt (Lit.115).



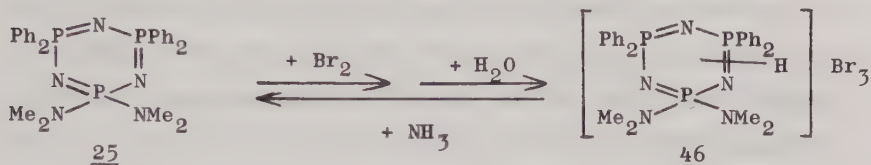
3.1 Protonierung von 2.2-Bis(dimethylamino)-4.4.6.6-tetra-phenylcyclotri(λ^5 phosphazen)

Bei verschiedenen Umsetzungen des Bis(dimethylamino)-tetra-phenylcyclotri(phosphazen) 25 in CH_2Cl_2 -Lösung mit Chlorwasserstoff (Versuche 36,37) bei 0° oder Siedetemperatur wird zwar stets etwas $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ gefunden, als Reaktionsprodukt läßt sich NMR-spektroskopisch jedoch lediglich das Hydrochlorid des eingesetzten Cyclophosphazens identifizieren. Mit Ammoniak wird es daraus wieder freigesetzt (Versuch 38).

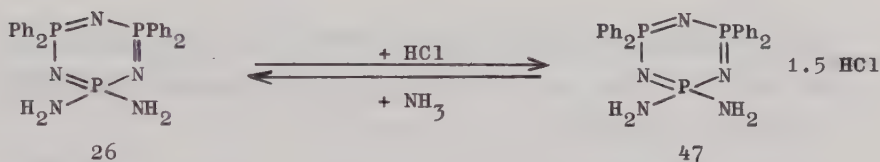


Auch bei der Umsetzung mit Brom kommt es einerseits zur Bildung eines Salzes, hier des orangeroten Tribromids 46 (aus dem sich wieder mit Ammoniak das Cyclotri(phosphazen) 25 zurückgewinnen läßt, Versuch 39,40), andererseits zur Abspaltung von Dimethyl-

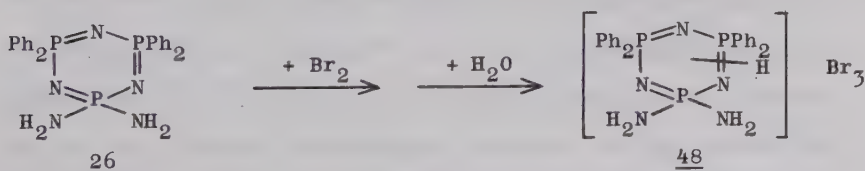
amin-hydrobromid, ohne daß allerdings das zu erwartende Brom-cyclophosphazen identifiziert werden kann (Versuch 39).



3.2 Protonierung von 2.2-Diamino-4.4.6.6-tetraphenylcyclotri-(λ^5 phosphazen)

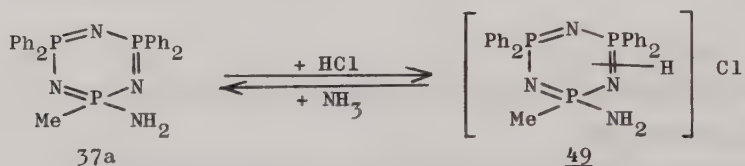


Mit der stöchiometrischen Menge HCl in CH_2Cl_2 entsteht aus 26 ein kristallines Hydrochlorid 47, dessen C,H,N-Analysenwerte am besten einem Gehalt von 1.5 Mol HCl entsprechen (Versuch 41). Seine Umsetzung mit Ammoniak (Versuch 43) führt zur Ausgangsverbindung 26 zurück. Auch eine Wiederholung der Umsetzung in siedendem CH_2Cl_2 führt zum gleichen Ergebnis und erzwingt keinen NH_2/Cl -Austausch (Versuch 42). Mit Brom in CH_2Cl_2 entsteht aus gem. Diamino-tetraphenylcyclotri(phosphazen) 26 ein Produkt, das in seinen $\delta^{31}\text{P}$ -Werten dem Hydrochlorid 47 entspricht und bei dem es sich somit offenbar um das Hydrotribromid 48 handelt (Vers.44).



3.3 Protonierung von 2-Amino-2-methyl-4.4.6.6-tetraphenyl-cyclotri(λ⁵phosphazen)

Das aus dem Amino-methyl-tetraphenylcyclotri(phosphazen) 37a entstehende Hydrochlorid 49 (Versuch 45) enthält auch bei überschüssigem Angebot von HCl nur 1 Mol davon gebunden. Von NH₃ wird 49 wieder deprotoniert (Versuch 46).

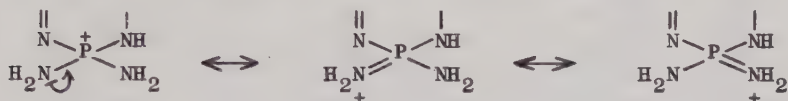


Das 49 entsprechende Hydrobromid wird gefunden bei dem Versuch Hydrido-methyl- und Amino-methylcyclotri(phosphazen) über die Aminobrücke zu knüpfen (Versuch 28,47).

3.4 ³¹P-NMR-, sowie IR-Spektren

Die Protonierung und auch die Methylierung (vgl. Abschnitt 4) eines Cyclophosphazen-Stickstoffs führt im Regelfall zu einem Abschirmungsverlust für den Phosphor (insbesondere für den benachbarten, soweit sich das festlegen läßt). Das stimmt mit der allgemeineren Erfahrung überein, daß die Beanspruchung eines freien Elektronenpaares am Sauerstoff eines Phosphinoxids oder Stickstoff eines Phosphinimins mit einer Feldabwärtsverschiebung des Phosphorsignals einhergeht (Lit.117) und es entspricht einer oft gegebenen Parallelität von Elektronendichte und Abschirmung. Während nun aber die ³¹P-Signale des Hexaphenyl- und Dimethyl-tetraphenylcyclotri(phosphazens) bei der Protonierung erwartungsgemäß zu tieferem Feld wandern (Tabelle 8,9) und das für den Diphenylphosphor auch dann noch zutrifft, wenn die Me-

thylgruppen in der zuletzt genannten Verbindung durch Amino-
gruppen ersetzt werden (stets um etwa 5-7 ppm), wird für den
aminosubstituierten Phosphor selbst die Feldabverschiebung
mit der ersten NH_2 -Gruppe klein und geht mit der zweiten in
eine Feldaufwärtsverschiebung über. Dieser Abschirmungsgewinn
kann als zusätzliche (p-d) Wechselwirkung des PN_4 -Phosphors
mit den exocyclischen Aminosubstituenten gedeutet werden.



Die Hydrobromide bestätigen eine ähnlich starke Abstufung des
Aminphosphors.

IR-Spektren

Im IR-Spektrum von 49 erscheinen 3 scharfe Banden bei 3440, 3220
und 3120 cm^{-1} . Sie werden der asymmetrischen bzw. der symmetri-
schen NH -Valenzschwingung zugeschrieben. Die stärkste, nur etwas
verbreiterte Bande bei 2640 cm^{-1} (im entsprechenden Hydrobromid
bei 2600 cm^{-1}) läßt NH -Wasserstoffbrücken zu Halogenid vermuten.
Die PN -Frequenz steigt beim Hydrochlorid bzw. -bromid gegenüber
der zugrunde liegenden Base 37a um etwa 50 cm^{-1} an, was zu einer
Festigung des PN -Gerüsts umgedeutet werden kann.

Im Gegensatz zu 49 und dem entsprechenden Hydrobromid sind die
 NH -Valenzschwingungen in 47 und 48 bei 2560 bzw. 2700 cm^{-1} stär-
ker verbreitert, was wohl eher von einer Brückenbindung der NH -
Gruppe zum Anion herrührt.

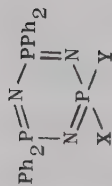


Tabelle 8 $\delta^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen der Cycloetri(phosphazene) und ihrer

Salze, sowie die Verschiebungsänderung Δ bei der Salzbildung

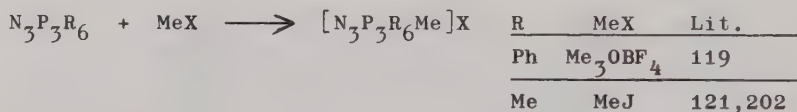
		Cyclophosphazen		Hydrochlorid		Δ (ppm)		Hydrobromid		Δ (ppm)	
X	Y	PPh	PXY	PPh	PXY	PPh	PXY	PPh	PXY	PPh	PXY
Ph	Ph	-13.8		-20.8 ^a		-7.0					
Me	Me	-13.1	-26.9 ^b	-18.8	-39.6 ^c	-5.7	-12.7				
Me	NH ₂	-13.9	-21.8	-20.5	-25.6	-6.6	-3.8				
NH ₂	NH ₂	-16.4	-11.7	-20.8	-8.55 ^d	-4.4	+3.2	-23.2	-7.65 ^e	-6.8	+4.0
NMe ₂	NMe ₂	-16.4	-21.8 ^f	-22.2	-18.0 ^g	-5.8	+3.8	-23.3	-17.6 ^h	-6.9	+4.2
a) Lit.114 d) 1.5 HCl g) Öl b) Versuch 53 e) Öl h) Tribromid c) Lit.50 f) Lit.74											

4 Methylierung der Cyclotri(phosphazene)

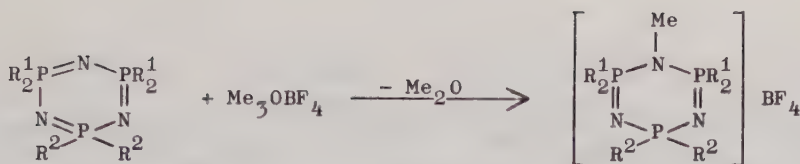
4.1 Abhängigkeit der Cyclotri(phosphazen)-Methylierung von den Substituenten am Phosphor

Die Nucleophilie des Cyclophosphazen-Stickstoffs, z.B. seine Methylierbarkeit, ist stets wie seine Basizität (Abschnitt 3) stark von der Art der Substituenten am Phosphor abhängig.

$(Cl_2PN)_3$ wird auch durch starke Methylierungsmittel wie Et_3OSbCl_6 nicht methyliert (Lit.118). Hexamethyl- und Hexaphenylcyclotri(phosphazen) werden am Ringstickstoff, Hexakis-(dimethylamino)- und Dimethylamino-chlorcyclotri(phosphazene) dagegen nur am exocyclischen Aminostickstoff methyliert (Lit. 122,119).

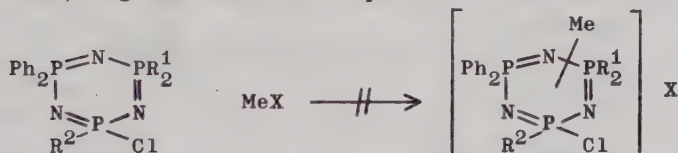


Methylierungen ungleich substituierter Cyclotri(phosphazene), die den dirigierenden, d.h. die relative Nucleophilie des Ringstickstoffs in den verschiedenen Stellungen bestimmenden Einfluß der phosphorständigen Substituenten erkennen lassen, sind bislang nur für drei Beispiele beschrieben: 4.4.6.6-Tetra(isopropylamino)-2.2-dichlor- und -2.2-bis(dimethylamino)cyclotri(phosphazen) werden selektiv in 5-Stellung (Lit.119,122), letzteres auch noch am Dimethylamino-Stickstoff methyliert. Die Ringsymmetrie bleibt hier also erhalten (vgl.Abschnitt 3).



Ebenfalls selektiv, jedoch unter Verlust der Ringsymmetrie wird das Octaphenyl-spirobi[cyclotri(phosphazene)]-Anion in der dem Spirozentrum benachbarten 1- bzw. 1'-Stellung erst- und zweit-methyliert (Abschnitt 8, Lit.111).

Bei der versuchten Methylierung der in Abschnitt 1.2.1 und 2.4 beschriebenen Phenyl- bzw. Phenyl-methyl-chlorcyclotri(phosphazene) ergeben die ^1H -NMR-Spektren keine Hinweise einer Reaktion.

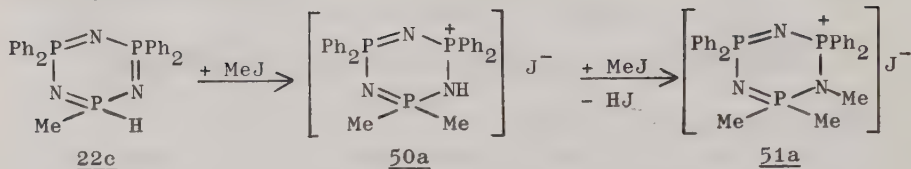


R^1	R^2	MeX	Versuch
Ph	Cl	MeJ	48
		$\text{Me}_3\text{OSbCl}_6$	49
Ph	Me	MeJ	50
Me	Cl	MeJ	51

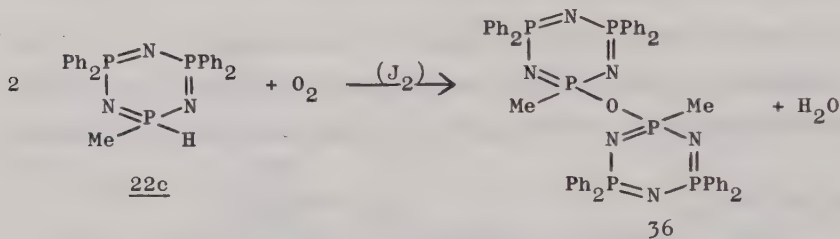
4.2 Methylierung des 2-Hydrido-2-methyl-4.4.6.6-tetraphenyl-cyclotri(λ^5 phosphazens)

Bei der Umsetzung des 2-Hydrido-2-methyl-tetraphenylcyclotri-(phosphazens) 22c mit Methyljodid (Lit.58) entsteht neben dem Hydrojodid des 2.2-Dimethyl-tetraphenylcyclotri(phosphazens) 50a auch dessen Methojodid 51a. Und zwar ist die im zweiten Schritt eingeführte Methylgruppe an den Stickstoff in 1-Stellung ge-

bunden.



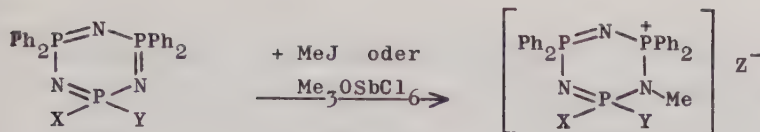
Als weiteres Produkt dieser Reaktion wurde Verbindung 36 isoliert, die durch eine (womöglich durch HJ bzw. J₂ katalysierte) Oxidation entsteht (Versuch 52, siehe auch Versuche 30,31).



4.3 Methylierung von 2.2-Dimethyl-, 2-Amino-2-methyl- und 2.2-Diamino-4.4.6.6-tetraphenylcyclotri(phosphazen)

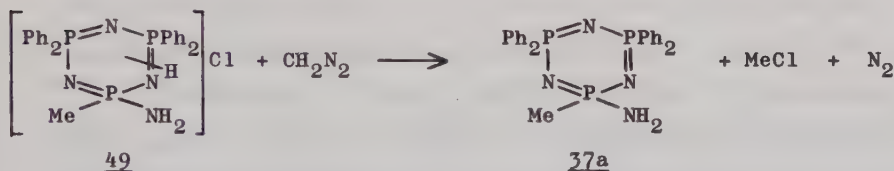
In diesem Zusammenhang haben wir die Methylierung von 50 und auch des 2-Amino-2-methyl- und des 2.2-Diamino-tetraphenylcyclotri(phosphazens) 37a und 26 hinsichtlich ihrer Stellungsselektivität untersucht (Lit.204).

In Bestätigung der eingangs erwähnten Beobachtung setzen sich die Cyclotri(phosphazene) 50 sowie auch 37a und 26 mit Methyljodid selektiv zu den 1-Methylcyclotri(phosphazenium)-Kationen 51, 52 und 53 (Z = J) um. Auch die Verwendung eines schnelleren Methylierungsmittels, des Trimethyloxonium-hexachloroantimonats ändert daran nichts. Die Umsetzung eines Cyclophosphazen-hydro-

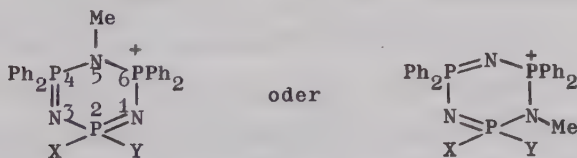


	X	Y		X	Y	Z	Versuch	
<u>50</u>	Me	Me		<u>51a</u>	Me	Me	J	54
				<u>51b</u>	Me	Me	BPh ₄	58
<u>37a</u>	Me	NH ₂		<u>52a</u>	Me	NH ₂	J	55
<u>26</u>	NH ₂	NH ₂		<u>53a</u>	NH ₂	NH ₂	J	56
				<u>53b</u>	NH ₂	NH ₂	BPh ₄	59
				<u>53c</u>	NH ₂	NH ₂	SbCl ₆	57

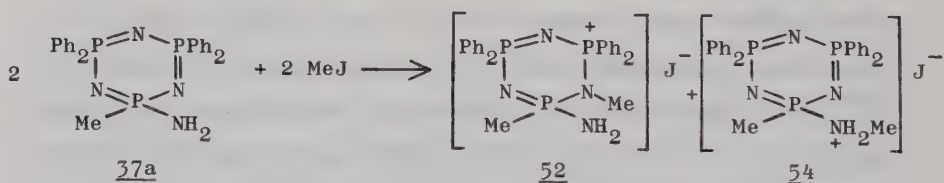
chlorids mit Diazomethan führt lediglich zur Deprotonierung, nicht zur Methylierung des Rings (Versuch 60):



Die Stellung der eingeführten Methylgruppe sollte an sich aus ihrem ¹H-NMR-Signal sofort ersichtlich sein; für die 5-Stellung ist infolge Kopplung mit zwei symmetrieäquivalenten Phosphoratomen (P^{4,6}) ein Triplett, für die alternative 1-Stellung infolge Kopplung mit zwei ungleich substituierten Phosphoratomen (P^{2,6}) ein Doppeldublett zu erwarten.



Die Spektren (Tabelle 10) sind diesbezüglich z.T. jedoch irreführend, weil auch im (tatsächlich gegebenen) zweiten Fall die beiden Kopplungskonstanten $J_{P^{2,6}NCH}$ so ähnlich sind, daß durch Überlagerung ein Triplett zustandekommt und nur in günstigen Fällen das Doppeldublett erkennbar bleibt (Abb.2). Auch am PMe-Signal wird die Inäquivalenz von P^4 und P^6 nur in gut aufgelösten Spektren (Abb.3) an der Feinstruktur der Dublettlinien erkennbar. Die kleinere Konstante J_{PNPCH} ordnen wir dabei versuchsweise der durch Vermittlung des methylierten Stickstoffs zustandekommenden Kopplung mit P^6 zu. Für die Tetraphenylborate liegen die Signale der Me-Protonen infolge der abschirmenden Wirkung der Phenylringe des Anions im Ionenpaar bei höherem Feld als für die Jodide (Lit.205,206). Das 2-Amino-2-methylcyclo-tri-(phosphazen) 37a reagiert mit Methyljodid am Stickstoff in 1-Stellung zu 52 (Versuch 55). Daneben wird nur in einem einzigen Fall die Methylierung an der Amino-Gruppe zu 54 beobachtet (Versuch 61).

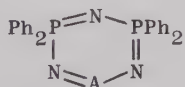


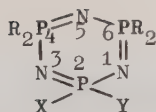
Für die N-Methylprotonen liefert 52 im ^1H -NMR-Spektrum durch Kopplung mit den beiden benachbarten Phosphoratomen P^2 und P^6 ein Doppeldublett, das wieder wie bei 53 und 51 infolge praktisch gleicher Kopplungskonstanten zum Triplett entartet, 54 liefert dagegen ein Dublett. Das Signal der P-Methylprotonen ist für 52 ein Dublett ohne erkennbare Kopplung mit $P^{4,6}$ für 54 dagegen ein Dop-

peltriplett, da hier auch die PNPCH-Kopplung mit 1.1 Hz wie in der Ausgangsverbindung 37a (1.2 Hz) noch gut erkennbar ist. Das spricht für ein "ungestörtes", d.h. am Ringstickstoff nicht belastetes Phosphazensystem. Auch die Protonierung von 37a (vgl. Abschnitt 3.3) führt zu einem Absinken der Kopplung auf 0.5 Hz.

Besonders deutlich tritt die symmetriezerstörende 1-Methylierung im ^{31}P -NMR-Spektrum zutage (Tabelle 10). Alle Signale werden zu tieferem Feld verschoben, von denjenigen der beiden zunächst symmetrieäquivalenten Phosphorkerne das P^6 -Signal aber ungleich stärker (um 16-19 ppm) als das P^4 -Signal.

Bei der Umsetzung von 4.4.6.6-Tetraphenyl-diphospha-s-triazinen ($\text{A} = \text{CR}$) mit MeJ bzw. $\text{Me}_3\text{OSbCl}_6$ erfolgt auch hier die Methylierung in Nachbarstellung zur Gruppe A, also am Stickstoff in 1-Stellung. Das Signal des der N-Methylgruppe benachbarten Phosphors erleidet gegenüber dem der Ausgangssubstanz ebenfalls eine Tieffeldverschiebung, die beim entfernteren P^4 nicht immer so stark ausgeprägt ist. Die Differenz der δ ^{31}P -Verschiebungen von P^4P^6 der Diphospha-s-triazine beläuft sich auf etwa 13-15 ppm und entspricht ungefähr dem entsprechenden Differenzbetrag (12-16 ppm) bei den Cyclotri(phosphazenen) (Lit.77). Damit ergibt sich eine weitgehende Unabhängigkeit der δ ^{31}P -Verschiebungsunterschiede des zum Methylstickstoff entfernteren und benachbarten Phosphors von der Gruppe A (vgl. Tabelle 11,9).



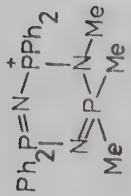


	R	X	Y	Z	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	NCH_3 J_{PNCH} [Hz]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]
Lit.138							
<u>50</u>	C_6H_5	CH_3	CH_3				- 1.53
<u>51a</u>				J	- 2.98	11.1, 10.7	- 2.15
<u>51b</u>				$\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	- 2.25	10.5	- 1.48
<u>37a</u>	C_6H_5	CH_3	NH_2				- 1.53
<u>52a</u>				J	- 2.91	10.5	- 1.76
<u>26</u>	C_6H_5	NH_2	NH_2				
<u>53a</u>				J	- 2.95	10.8	
<u>53c</u>				SbCl_6	- 2.90	10.8	
<u>53b</u>				$\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	- 2.70 ^{c)}	10.4	
Lit.119	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	BF_4	- 2.70	11.0	
Lit.121	CH_3	CH_3	CH_3	J (?)	- 2.91	10.8	- 1.92 ^{d)} - 0.70 ^{e)}
Lit.202				J	- 3.20	10.8	- 2.02 ^{d)} - 1.64 ^{e)}

Chemische Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}$ zu tieferem Feld gegenüber H_3PO_4 sind negativ angegeben. Als Lösungsmittel diente CH_2Cl_2 oder ^{a)} $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$, ^{b)} CH_3OH , ^{c)} CH_3CN .- Die Signale beziehen sich auf ^{d)} die 4.6- bzw. ^{e)} auf die 2-Stellung.

abelle 10 NMR-Daten der 1-Methyl-cyclotri(phosphazen)ium-Ionen sowie der zugrundeliegenden Cyclotri(phosphazen)e.

CH ₃ CH z]	J _{PNPCH} [Hz]	NH ₂		2-	4-	6-Stellung $\Delta P_4 - P_6$	
		δ^1H [ppm]	J _{PNH} [Hz]				
.3	1.4			-26.9		-13.1	
.2	1.1, 0.5			-48.5	-18.8	-31.0	12.2
.3	0.9, 0.4			-52.1 ^{a)}	-18.7 ^{a)}	-32.6 ^{a)}	13.9
.9	1.1			-21.8		-13.9	
.3		-5.46		-33.2	-20.2	-29.9	9.7
		-2.65		-11.7		-16.4	
		-4.45	6.8	-13.0	-19.5	-35.2	15.7
				-13.0 ^{b)}	-19.6 ^{b)}	-36.0 ^{b)}	16.4
		-3.70		-12.4	-22.9	-36.7	13.8
				-12.9 ^{b)}	-19.5 ^{b)}	-35.0 ^{b)}	15.5
		-3.90 ^{c)}	6.0	-11.9 ^{c)}	-19.4 ^{c)}	-35.0 ^{c)}	15.6
.3							
.3							
.8				-35.4		-47.8	
.9	1.3						



51a

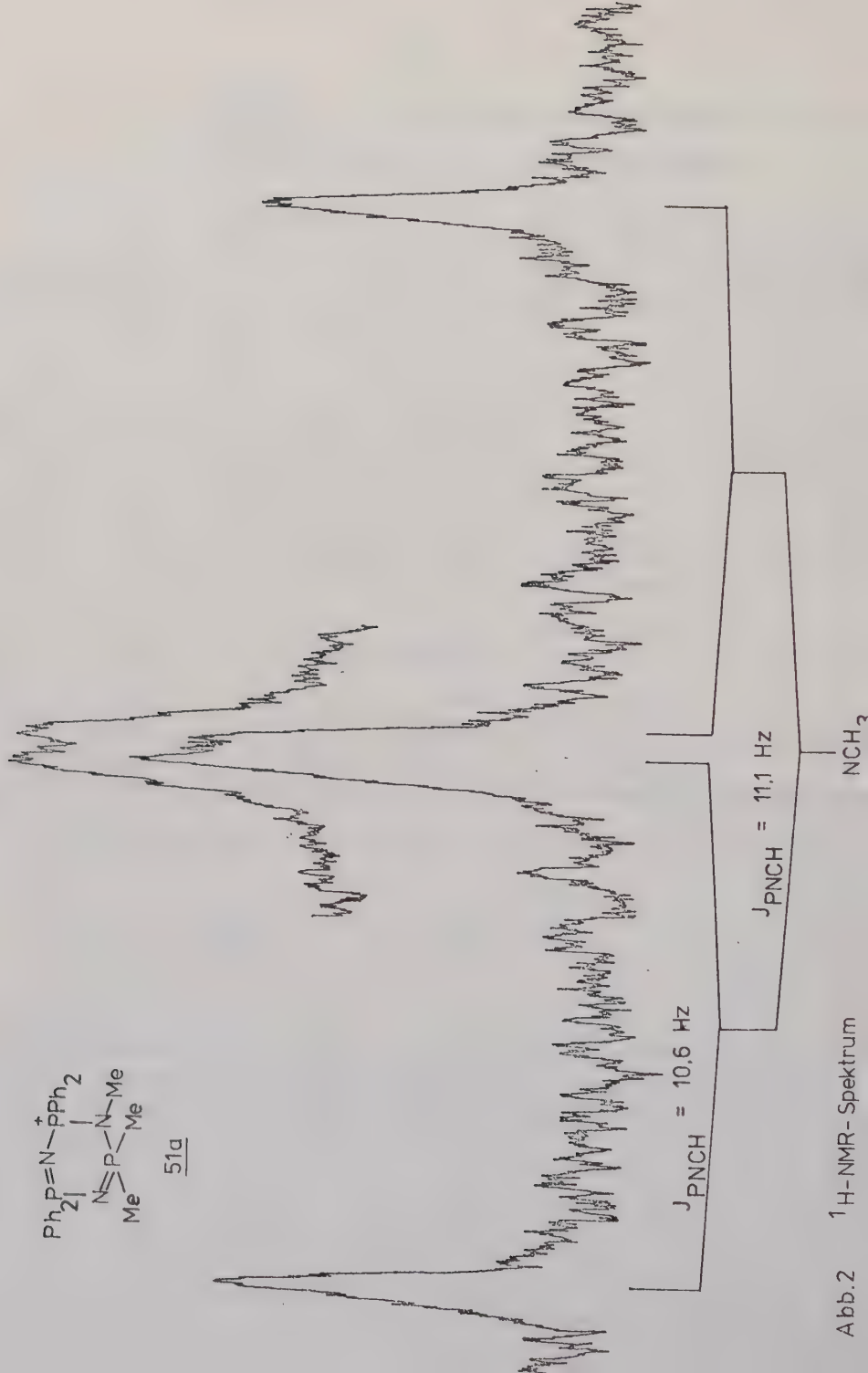
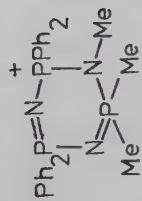
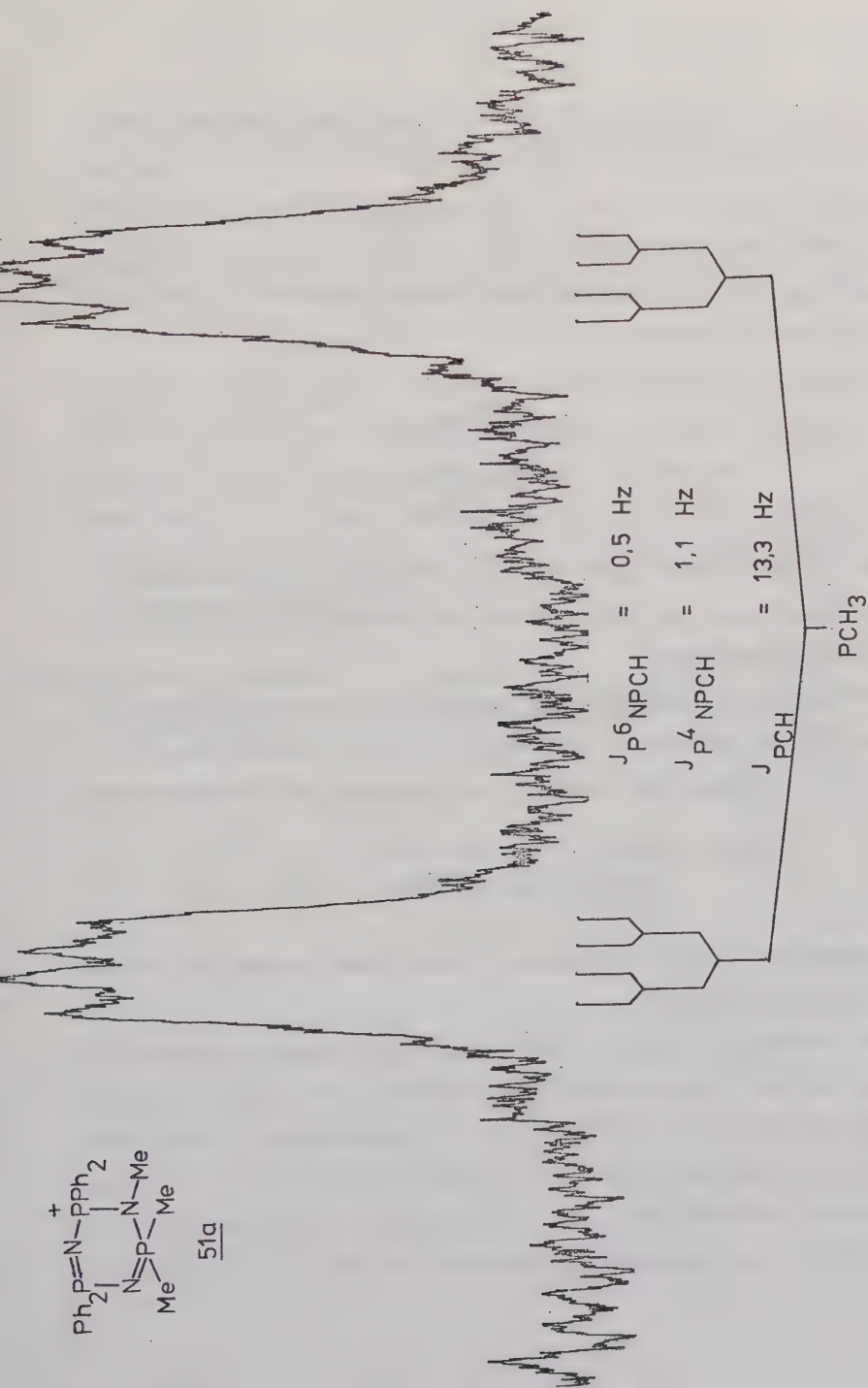


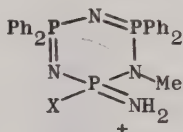
Abb. 2 ^1H -NMR - Spektrum



51a

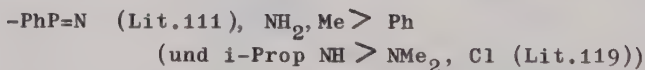


Für den P^2 -Phosphor hängt die Feldabwärtsverschiebung stark von den exocyclischen Substituenten ab. Sie geht mit dem Austausch von Me gegen NH_2 von 22 ppm (50- 51) auf 11 ppm (37a - 52) und schließlich 1 ppm (26- 53) zurück und gibt damit zu erkennen, daß die Aminogruppen wesentlich an der Stabilisierung der Oniumladung beteiligt sind (Lit.117):



Im gleichen Sinne nimmt die Nucleophilie mit jedem Me/ NH_2 -Austausch zu, wie das in den Methylierungsgeschwindigkeiten zum Ausdruck kommt.

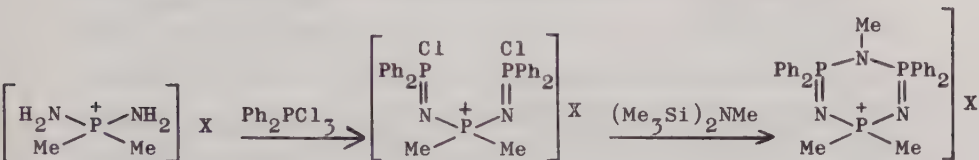
Der aufgezeigte Einfluß der phosphorständigen Substituenten auf die Verteilung der Nucleophilie im Phosphazenen-Ring, d.h. auf die relative Nucleophilie des benachbarten Ringstickstoffs



entspricht - soweit erkennbar - auch ihrem Einfluß auf die Basizität (Lit.70,207).

Wie vorstehend gezeigt, sind aufgrund des Substituenteneinflusses von den 4.4.6.6-Tetraphenyl-2-amino- und -2-methylcyclotri-(phosphazenen) die symmetrischen 5-Methylderivate nicht durch Methylierung zugänglich. Eine denkbare Möglichkeit, sie darzustellen, besteht darin, die Methylgruppe bereits mit dem Stickstoff in das Ringgerüst einzubauen. Wie bei anderen Systemen

(Lit.124-128) könnte das mit Heptamethyldisilazan gelingen.



Eine weitere Möglichkeit N-Methyl-phosphonium-Ionen aufzubauen, könnte von acyclischen N-Methylphosphorverbindungen ausgehen. Auf entsprechende Weise ist das 1-Methyl-2.2-dioxo-4.4.6.6-tetra-phenyl-2.1.3.5.4.6-thiatriaza-phosphorin dargestellt worden (Lit.18,127). Ein Vorversuch nach dem ersten Weg erbrachte nicht das erwartete Ergebnis:

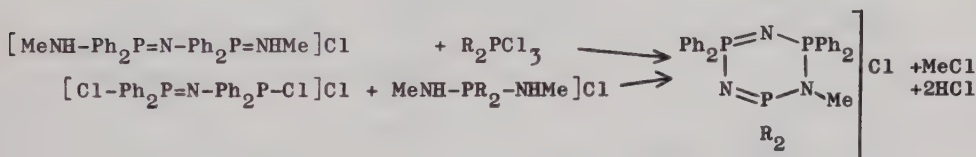
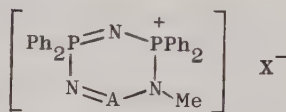
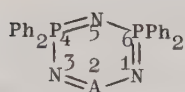


Tabelle 11 $\delta^{31}\text{P}$ -Verschiebungen und Verschiebungsdifferenzen der
Diphospha-s-triazine und ihrer Methojodide bzw.
-hexachloroantimonate (Lit.77)



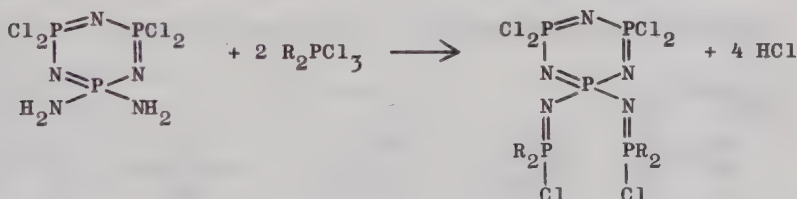
A	X	δ (ppm)	δ (ppm)	ΔP^a	$\Delta P^{6,4}$
CMe	J	-15.6	-26.6	-11.0	15.3
	SbCl ₆		-11.3 -31.2 -17.7	+ 4.3 -15.6 - 2.1	
CCH ₂ Ph	J	-15.9	-11.3 - 3.1	+ 4.6 +12.8	8.2
CPh	SbCl ₆	-17.3	-32.2 -19.2	-14.9 - 1.9	13.0
CNH ₂	SbCl ₆	-21.7	-33.8 -20.7	-12.1 + 1.0	13.1
CNMe ₂	SbCl ₆	-19.3	-39.0 -23.5	-19.7 - 4.2	15.5
SO ₂	-	-	-22.2 -34.8 -28.4 ^b	-	12.6

a) Differenz gegenüber der Base
b) Symmetrisches Isomere

5 Phosphazeny-cyclotri(phosphazene)

Nach dem allgemeinen Prinzip einer Kirsanow-Reaktion (Lit.147, 149,151,186) kann ein Aminocyclophosphazen durch Reaktion mit einem Chlorphosphoran in ein Phosphazeny-cyclophosphazen übergeführt werden (Lit.20,71,158). Allerdings wird hierbei (wie auch in anderen Fällen der Kirsanow-Reaktion (Lit.161)) eine konkurrierende Desaminierung beobachtet (Lit.160). Das verantwortliche Reagens für die Desaminierung ist nicht der Chlorwasserstoff. Bei $N_3P_3Cl_4(NH_2)_2$ und $N_3P_3Cl_4(NH_2)(NPPh_3)$ hat die HCl unter den Bedingungen der Kirsanow-Reaktion keinen Einfluß (Lit.160).

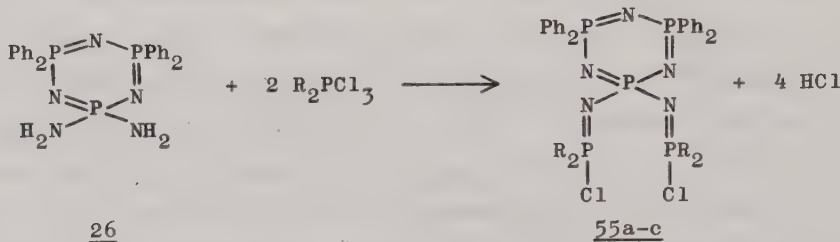
Auf dem vorstehenden Wege dargestellte gem-Chlorphosphazeny-cyclotri(phosphazene) können Vorstufen eines Spirobi[cyclotri(phosphazens)] sein (Lit.164,165).



5.1 Umsetzung von 2.2-Diamino-4.4.6.6-tetraphenylcyclotri-(λ⁵phosphazen) 26 mit PCl₅, Ph₂PCl₃ und Me₂PCl₃

Die Phosphorane und 26, im Molverhältnis 2:1 eingesetzt, führen glatt zu den Produkten 55a-c (Lit.162). Für die HCl-Abspaltung ist dabei keine Base (z.B. Et₃N) nötig (Lit.20,153). Eine Desaminierung findet nicht statt. Die Reaktion läuft mit PCl₅ in CHCl₃ bereits bei RT rasch ab, mit Ph₂PCl₃ und Me₂PCl₃ erst beim

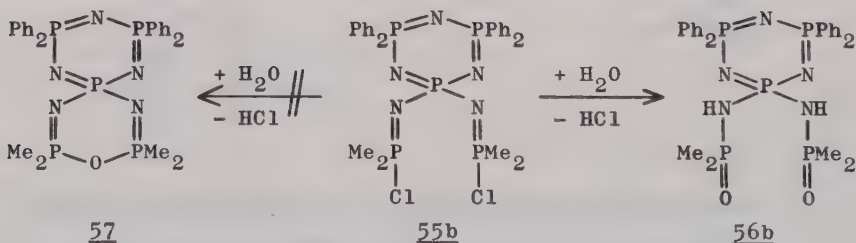
Sieden des Lösungsmittels. Die Produkte fallen als hellgelbe Öle an.



R	LM	Versuch
a Cl	CHCl_3	62
b Me	CHCl_3	63
c Ph	C_6H_6	64

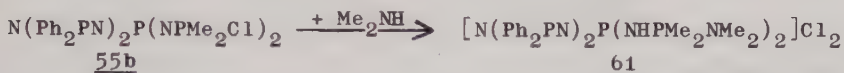
5.2 Hydrolyse und Aminolyse der Phosphazenyli-tetraphenylcyclo-tri(phosphazene)

Schon Spuren von Feuchtigkeit hydrolysieren 55b zu 56b (Vers.65).



Der ebenfalls denkbare Ringschluß zur Spiroverbindung 57 mit einer P-O-P-Verbrückung findet nicht statt. Auch bei der Hydrolyse anderer gem-Chlorphosphazenyli-Verbindungen (mittels Ameisensäure) hat man keine P-O-P-Verknüpfungen beobachtet (Lit.71,118).

Durch Umsetzen mit Me_2NH werden alle Chlorfunktionen von 55a und 55b substituiert (Versuch 66,67).



5.3 NMR-Spektren

Phosphazenylylsubstituierter Phosphor P_z (Tabelle 12) ist besonders stark abgeschirmt. Für zweifach substituierten P_z -Phosphor liegt der ^{31}P -Wert zwischen +10 - 23 ppm. Chlorphosphazenylyl-Reste führen dabei durchweg zu höherer Abschirmung als Phenyl- und Methylphosphazenylyl-Reste (Lit.162,199). Die Kopplung dieses Phosphors mit dem Seitenkettenphosphor ist im allgemeinen grösser als die mit dem anderen Ringphosphor. Für 55a betragen die Werte 32.5 ± 2 Hz und 14.5 ± 2 Hz, für 56b 17 Hz und < 10 Hz (nicht mehr erkennbar).

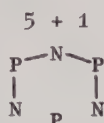
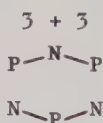
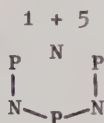
Tabelle 12 $\delta^{31}\text{P}$ -Werte der Phosphazenyloctri(phosphazene) und Vergleichswerte

			F		G		H		I	
			$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \text{R}_2^1 \text{P}=\text{N}-\text{PR}_2^1 \\ \text{N}=\text{P}=\text{N} \\ \text{R}^3 \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{R}_2^1 \text{P}=\text{N}-\text{PR}_2^1 \\ \text{N}=\text{P}=\text{N} \\ \text{R}_2^3 \text{P}=\text{N}-\text{PR}_2^3 \\ \text{t} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{R}_2^1 \text{P}=\text{N}-\text{PR}_2^1 \\ \text{N}=\text{P}=\text{N} \\ \text{R}_2^2 \text{P}=\text{N}-\text{PR}_2^2 \\ \text{t} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{R}_2^1 \text{P}=\text{N}-\text{PR}_2^1 \\ \text{N}=\text{P}=\text{N} \\ \text{R}_2^2 \text{P}=\text{N}-\text{PR}_2^2 \\ \text{t} \end{array}$	
			P_Z	P_r	P_t	P_s	J_{PNP}	Lit.	Vers.	
F	Cl	Ph	+1.2 +1.8-4.1	-15.6 D -17.0	-10.6 -12.1	--	46	71		
F	Cl	Ph	-16.4	-15.8	-2.4	--	--	65		
F	Cl	Ph		(-20)	(-15)			65		
F	Cl	Cl	+2.2	-20.5	+3.29			68		
G	Ph	NMe ₂ ^a	+4.93	-15.8	-3.29				67	
G	Ph	NMe ₂	+12.3	-20.2	-32.5				66	
G	Cl	Ph	+11.6	-13.4	-5.5	-5.5		65		
G	Cl	Ph	+20.3	-18.5 D	+11.8	-19	27	71		
H	Ph	Ph	+11.4	-23.5	-21.6	--		162	64	
H	Ph	Me	+14.6	-26.6	-47.9	--			63	
H	Ph	Cl	+23.1	-22.0 D	+16.1 D	--	32.5, 14.5		62	
H	Cl	Cl	+20.5	-17.6 D	+12.9 D	--	57, 34	165		
I	Ph	Me	+4.3 T	-16.8	-38.9 D	--	17		65	
I	Cl	Cl	+13.1	-21.4 D	-0.7	--	46	71, 143		
I	Ph	Cl	+20.8	-23.0	+0.8	--			67	

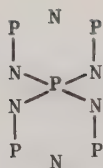
a) als Dihydrochlorid

6 Spirobi(cyclophosphazene)

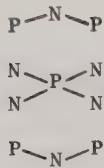
Cyclotri(phosphazene) können grundsätzlich nach dem Schema



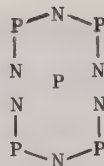
aufgebaut werden. Das Syntheseprinzip 1 + 5 ist allgemein mit Bis(chlorphosphazanyl)-Verbindungen $\text{X}(\text{N}=\text{PCl}_2)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}_2\text{P}$, O_2S , RC) erprobt worden. Als abschließender Baustein wird der Stickstoff dabei durch Reaktion mit NH_3 (Lit.123) oder NH_4Cl (Lit.77, 118, 140, 144, 152, 171, 172) bzw. RNH_2Cl (Lit.118) oder Silylaminen Me_3SiNHR , $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NR}$, (Lit.123, 125, 126, 127, 145, 199), eingesetzt. Unter anderen Bedingungen kommt es im letztgenannten Fall allerdings nur zur Substitution (Lit.125, 126) ohne Ring-schluß. Das (3 + 3) Prinzip hat sich bei der Darstellung von Cyclotri(phosphazenen) und von Sechsringen, die neben Phosphor und Stickstoff auch ein Schwefel- bzw. Kohlenstoffatom enthalten, bewährt (Lit.137, 141). Gem-Dialkyl-tetraphenylcyclotri-(phosphazene) werden dabei zweckmäßig aus Amino-di(phosphinen) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ (Lit.29, 169, 170) und Diamino-dialkyl-phosphonium-halogeniden $[\text{R}_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) mit CCl_4 und Et_3N aufgebaut (Lit.138). Diphospha-s-triazine (Lit.4, 53, 139, 140) sind aus Hexachloro-diphosphornitrid-Ionen und Amidinium- bzw. Guanidiniumchloriden zugänglich geworden. Beispiele für die 5 + 1 Cyclisierung bringt der Abschnitt 1.2. Für den Aufbau eines Spirobi(cyclophosphazens) ergeben sich entsprechend folgende Möglichkeiten:



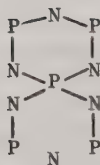
I



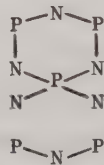
III



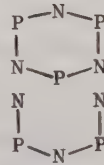
V



II



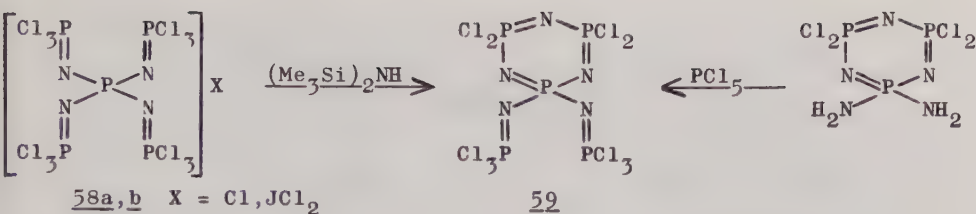
IV



VI

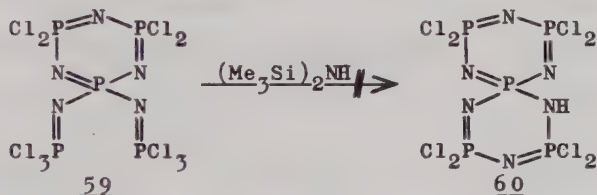
6.1 Syntheseweg I

Die nach I nötigen Tetrakis(chlorphosphazanyl)phosphonium-Ionen können durch Reaktion von Chlorphosphoranen mit Tetraaminophosphoniumhalogeniden dargestellt werden. Das Tetrakis(trichlorphosphazanyl)-phosphonium-Ion ist leicht als Dichlorjodat und auch als Chlorid 58 zugänglich (Lit.142,155,80). Seine Reaktion mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ (Lit.120) schließt aber nur 2 der 4 vorhandenen $\text{N}=\text{PCl}_3$ -Kettenenden zum Ring (Versuch 68,69). Dabei entsteht das Bis(trichlorphosphazanyl)-tetrachloreycyclotri(phosphazen) 59, identisch mit der in einer Kirsanow-Reaktion aus gem-Diamino-tetrachloreycyclotri(phosphazen) und 2 mol PCl_5 zugänglichen Verbindung (Lit.164,165).

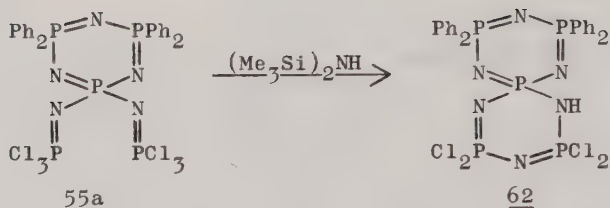


6.2 Syntheseweg II

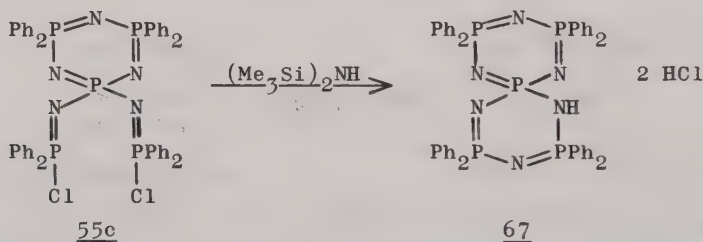
Wie nach den Erfahrungen des vorangehenden Abschnitts zu erwarten, waren auch die Umsetzungen von Bis(trichlorphosphazenyl)-tetrachlorcyclotri(phosphazen) mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ nicht erfolgreich (Versuch 70):



Selbst das Erhitzen von 59 mit überschüssigem $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ ohne Lösungsmittel führt nicht zum Ziel 60, obwohl Cyclisierungen mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NR}$ unter diesen Bedingungen erfolgreich verlaufen (Lit.126, Versuch 71). Auch die Umsetzung von 59 mit NH_3 oder MeNH_2 (Lit.165) und von Bis(chlor-diphenyl-phosphazenyl)-tetrachlorcyclotri(phosphazen) mit NH_3 führt nur zur Substitution der Chloratome in der Seitenkette, aber nicht zum Ringschluß (Lit.160). Dagegen reagiert das dazu isomere 2.2-Bis(trichlorphosphazenyl)-4.4.6.6-tetraphenylcyclotri(phosphazen) 55a mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ offenbar zum Spirobi(cyclophosphazen) 62 (Versuch 72), das allerdings nicht isoliert sondern nur aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum gefolgert werden konnte.



Aufgrund dieses Teilerfolgs wurde versucht, das Octaphenylspirobi-phosphazen 67, für das aus den erfolgreichen, in den Abschnitten 6.4.1 und 6.5.1 beschriebenen Darstellungen Vergleichsproben vorlagen, nach diesem Muster zu synthetisieren.

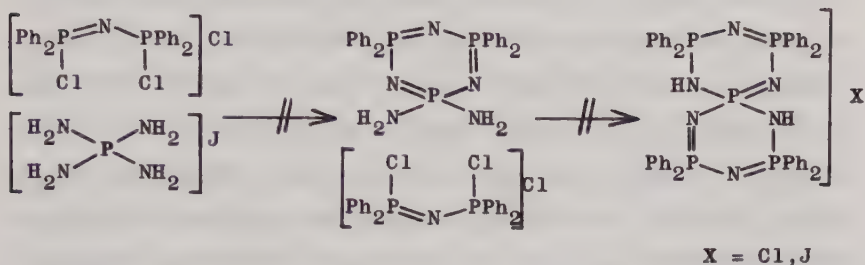


Das gelingt tatsächlich (Versuch 73), wenn auch nur in mäßiger Ausbeute. Das Spirobi(cyclophosphazen) fällt dabei als Hydrochlorid an.

6.3 Syntheseweg III

Nach diesem Syntheseprinzip wurde Tetraaminphosphonium-jodid und 2 mol Tetraphenyl-diphosphornitrid-trichlorid umgesetzt. Es werden aber weder ein doppelseitiger noch ein einfacher Ringschluß beobachtet. Vielmehr bleiben die Ausgangssubstanzen fast

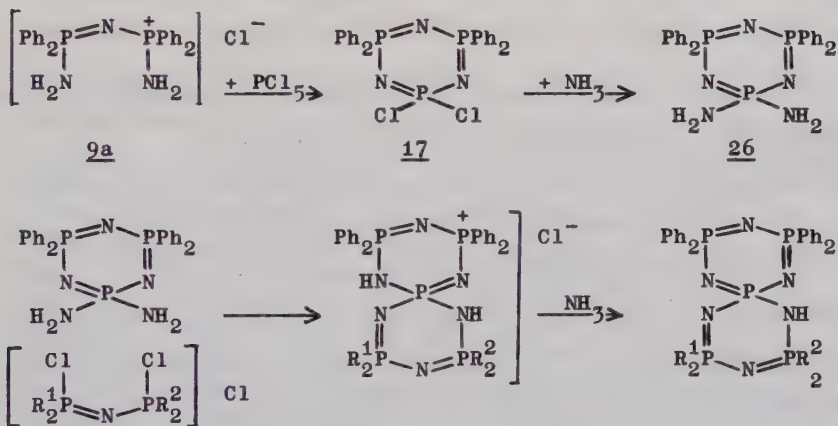
quantitativ zurück (Versuch 74).



6.4 Syntheseweg IV

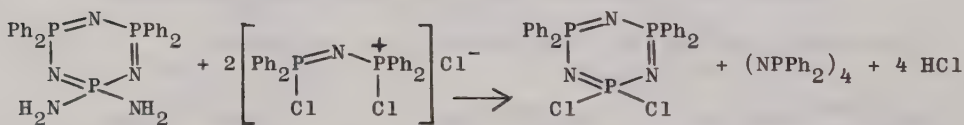
6.4.1 Darstellung von 6.6-Dimethyl-4.4.4'.4'.6'.6'-hexaphenyl-, 4.4.6.6-tetramethyl-4'.4'.6'.6'-tetraphenyl- und Octa-phenyl-bi(cyclophosphazen) und ihrer Hydrohalogenide

Ein geeigneter Weg für ihren Aufbau folgt dem Schema:



	Versuch		Versuch
<u>2</u>	75	<u>64</u> $\text{R}^1 = \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{Ph}$	<u>67</u> 78
<u>3</u>	76	<u>65</u> $\text{R}^1 = \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{Me}$	<u>68</u> 79
<u>4</u>	77	<u>66</u> $\text{R}^1 = \text{Me}; \text{R}^2 = \text{Me}$	<u>69</u> 80

Seine ersten Stufen 9a, 17 und 26 sind geläufig (Lit.9,48,76). Im letzten Schritt gelingt es durch thermische Kondensation des gem-Diamino-tetraphenylcyclotri(phosphazens) 26 mit einem Diphosphornitrid-trichlorid 2, 3 oder 4, den zweiten Sechsring anzugliedern (Lit.139). Es entstehen die Hydrochloride 64, 65 und 66 der Spirobi[cyclotri(phosphaza)]pentaene 67, 68 und 69. Bei der Synthese von Octaphenylspirobi(cyclophosphazenen)-hydrochlorid 64 konnte aus dem Rohprodukt auch das Cyclotetra(phosphazenen) (NPPh₂)₄ in geringer Ausbeute isoliert und aufgrund einer Vergleichsprobe IR-spektroskopisch nachgewiesen werden (Versuch 75). Seine Bildung kann versuchsweise durch die Gleichung



wiedergegeben werden, wenngleich das Dichlor-tetraphenylcyclotri-(phosphazenen) nicht als Produkt nachgewiesen wurde.

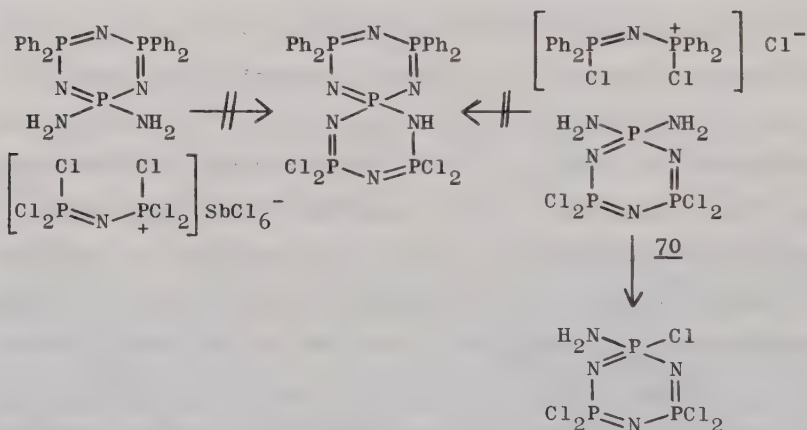
Mit Ammoniak lassen sich die Neutralverbindungen 67, 68 und 69 aus den Hydrochloriden 64, 65 und 66 freisetzen. 67 nimmt umgekehrt wieder HCl zum Hydrochlorid 64 auf (Versuch 81,85); das Ringgerüst wird dabei nicht abgebaut. Auch Salze mit anderen Anionen können dargestellt werden. So reagiert das Hydrochlorid 64 mit SbCl₅ zum Hexachloroantimonat (Versuch 82) und 67 reagiert mit Br₂ unter Bildung eines Hydrotribromids, das bei der Umsetzung mit NaBPh₄ zum Bromid reduziert wird (Versuch 83,84). Die Methylverbindungen 68 und 69 bilden Hydrochloride, in denen 2 bis 3 mol HCl an das Spirophosphazenen gebunden sind.

Die Ausbildung des Spirophosphazen-Gerüsts ist stets durch die hohe Abschirmung des zum Spirozentrum werdenden Phosphors gekennzeichnet (vgl. Abschnitt über NMR-Spektren). Sie ist charakteristisch für den Phosphor einer Phosphazen-Doppelverzweigung (Lit.162). Für die Octaphenylverbindungen 67 und 67·HX (X = Cl, Br₃, SbCl₆) wird die spirocyclische Struktur auch durch die NMR-spektroskopische Äquivalenz der vier peripheren Phosphoratome belegt, von denen zwei aus dem bei der Synthese vorgegebenen Ring stammen und zwei dem bei der Synthese angegliederten Ring angehören.

Die an den Stickstoff gebundenen Protonen sind in Lösung offenbar beweglich genug, um die besagte Äquivalenz der Phosphoratome oder allgemein die Gerüstsymmetrie der Verbindungen nicht zu stören. Sie lassen sich infolgedessen auch nicht lokalisieren. Die in den Formeln dafür gewählten Positionen gründen sich auf einer Abschätzung der relativen Basizitäten der verschiedenen Ringstickstoffatome nach Maßgabe des Einflusses der Phosphorsubstituenten. Wir gehen davon aus, daß mit den Substituentenpaaren $\text{Ph}_2\text{<Me}_2\text{< (NPR}_2)_2\text{N}$ an einem Phosphor die Basizität seiner Stickstoffnachbarn in dieser Reihenfolge zunimmt. Anhaltspunkte dafür bieten die von R.A.Shaw und Mitarbeitern ermittelten α -Werte: $\alpha_{\text{Ph}} = 4.2$ (Lit.70) und $\alpha_{\text{NPh}_3} = 10.3$ (Lit.174), die den Einfluß der Phosphorsubstituenten auf die Basizität des Nachbarstickstoffs in einem Cyclotri(phosphazen) zum Ausdruck bringen. Der dem Spirozentrum benachbarte Stickstoff sollte danach stets basischer sein als der dazu paraständige.

6.4.2 Versuche zur Darstellung von Tetrachlor-tetraphenyl- und Octachlorspirobi(cyclophosphazen)

Chlorsubstituierte Spirobi(cyclophosphazene) konnten auf dem vorstehend beschriebenen Weg nicht dargestellt werden. Weder gem-Diamino-tetraphenylcyclotri(phosphazen) und Hexachlor-diphosphornitrid-hexachlorantimonat noch die Reaktantenkombination mit vertauschten Substituenten gehen eine Kondensation ein. Die Aussage des Phosphorspektrums im zweiten Fall deutet auf die Desaminierung in 70 hin (Versuch 87,88).



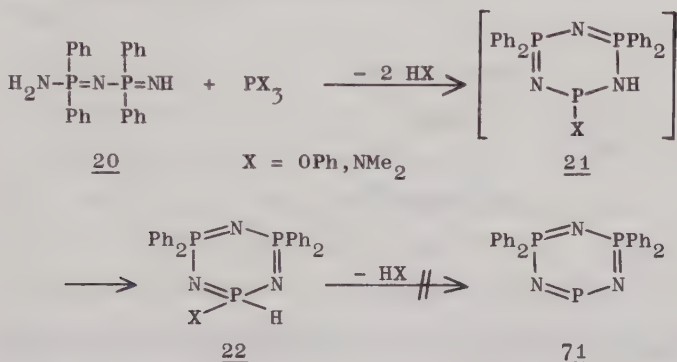
Ebensowenig ist das Octachlorspirobi(cyclophosphazen) aus gem-Diamino-tetrachloreyclotri(phosphazen) und $[Cl_3PNPCl_3]SbCl_6$ zugänglich (Versuch 89).

6.5 Syntheseweg V

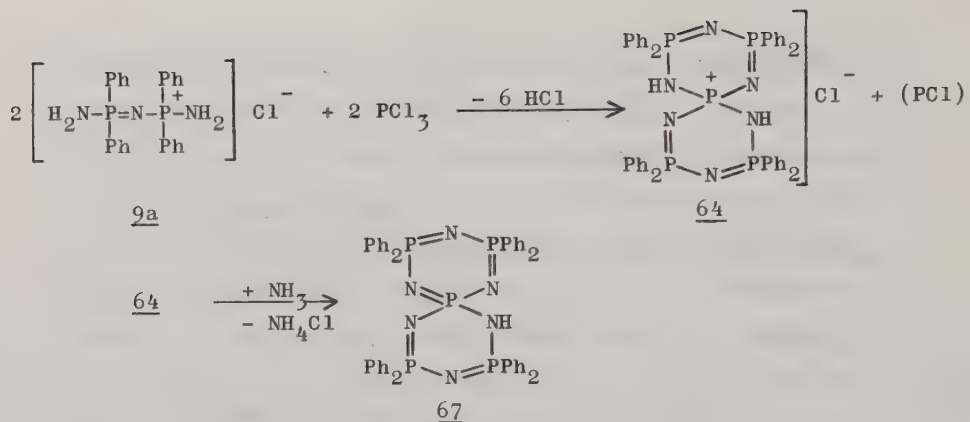
6.5.1 Darstellung von Octaphenylspirobi(cyclophosphazen)

4-Amino-bis(diphenyl- λ^5 -phosphazen) 20 und andere 4-Amino-di(λ^5 phosphazene) kondensieren thermisch mit Triphenylphosphit

oder Tris(dimethylamino)phosphin über die nicht faßbare Stufe eines Cyclotri(phosphaza)diens 21 hinweg zum 2-Hydrido-cyclotri(phosphazen) 22 (Lit.57,58,60)



Zwei der drei Wasserstoffatome aus 20 werden dabei als HX (Phenol bzw. Dimethylamin) abgespalten, das dritte wird vom Stickstoff auf den Phosphor übertragen. Die Abspaltung eines dritten Molekel HX zum $2\lambda^3, 4\lambda^5, 6\lambda^5$ -Cyclotri(phosphazen) 71 bleibt aus. Im Gegensatz dazu thermolysieren λ^5 -Phosphorine (λ^5 -Phosphabenzole) in einer reduktiven Eliminierung zu λ^3 -Phosphorinen (Lit.193). Daraufhin wird nun versucht, die NPNPN-Kette von 20 auch mit PCl_3 zu einem Cyclotri(phosphaza)-dien 21 oder Cyclotri(phosphazen) 22 zu kondensieren, die eine reduktive Eliminierung (hier von HCl) zu 71 womöglich leichter eingehen sollten. Dazu wurde das Hydrochlorid von 20 Bis(amino-diphenylphosphor)nitrid-chlorid 9a mit der äquimolaren Menge Phosphortrichlorid in siedendem Benzol umgesetzt. In einer überraschenden Reaktion entsteht dabei das Hydrochlorid 64 des Spirobi[cyclotri(phosphaza)]pentaens 67 (Versuch 90). Der Phosphor(III) des in die Reaktion eingehenden PCl_3 erleidet dabei



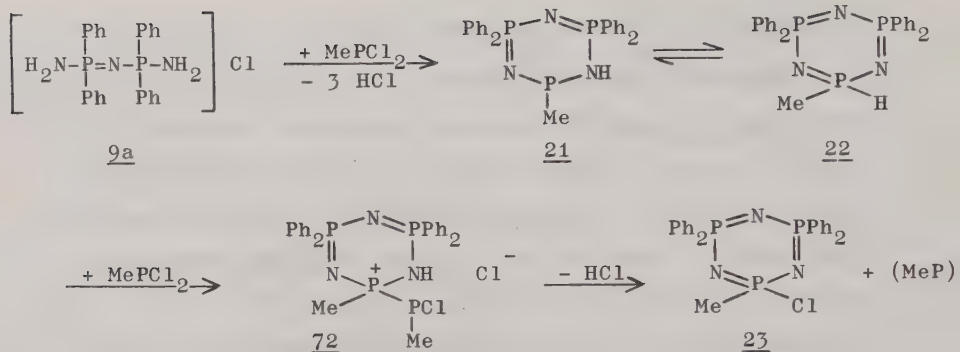
eine Redoxdisproportionierung zu Phosphor(V), der als Spirozentrum eingebaut wird und zu Phosphor(I), der als gelbes Begleitprodukt anfällt. Weder in 64 noch in 67 sind die NH-Protonen hinreichend immobil an einen bestimmten Stickstoff fixiert, um für die NMR-Spektroskopie bei Raumtemperatur die D_{2d} -Symmetrie des Gerüsts zu stören und die Äquivalenz der vier peripheren Phosphoratome aufzuheben.

Das Massenspektrum von 67 (bei 275°C) zeugt außerdem für die Stabilität des spirocyclischen Phosphazengerüstes. Es enthält nämlich im wesentlichen nur die Signale der einfach und zweifach geladenen Ionen des intakten und des um ein Wasserstoffatom reicheren oder ärmeren Moleküls. Sie machen zusammen bereits 73% der Gesamtintensität aus. Weitere 14 und 2% entfallen auf Fragment-Ionen, in denen das Molekül eine bzw. zwei Phenylgruppen verloren hat.

Vergleichsversuche zum Reaktionsablauf

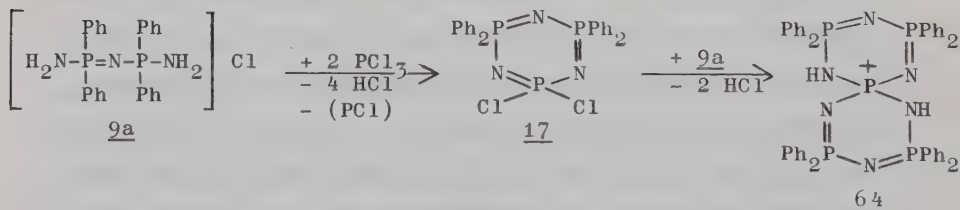
Die aufgefundenene Reaktion beinhaltet insgesamt die Schließung zweier Cyclophosphazen-Ringe durch ein Phosphor(III)-Atom und dessen Oxidation durch einen zweiten Phosphor(III) im Verlaufe dieser Ringschlüsse. Damit stellt sich zum Reaktionsgeschehen zunächst die Frage, in welchem Stadium der Spirocyclenbildung die Oxidation eintritt.

Eine vorgelagerte Redox-Disproportionierung des PCl_3 kommt nicht in Betracht. Man kennt eine solche zwar bei Fluorosphosphinen, nicht aber für Chlorphosphine oder PCl_3 (Lit.196). Nur mit tertiären Phosphinen gehen Chlorphosphine Redoxreaktionen vom Typ $\text{P(III)} + \text{P(III)} \rightarrow \text{P(V)} + \text{P(I)}$ ein (Lit.195). Dagegen erscheint die Oxidation des zunächst entstehenden Cyclotri(phosphaza)diens 21 oder Hydrido-cyclotri(phosphazens) 22 durch ein zweites Mol PCl_3 denkbar. Zur Überprüfung dieser Möglichkeit wird 9a auch mit Methyldichlorphosphin im Molverhältnis 1:2 umgesetzt. Eine spirocyclische Verknüpfung ist in diesem Fall nicht mehr möglich. Tatsächlich tritt aber trotzdem wieder eine Redox-Disproportionierung ein, die hier zum 2-Chlor-2-methyl-4.4.6.6-tetraphenylcyclotri(phosphazen) 23 führt (Versuch 8, vgl. Abschnitte 1.3 und 2.3): Seine Bildung ist über die Stufen 21 ($\rightleftharpoons$ 22) und 72 zwanglos zu verstehen. Eine im Prinzip entsprechende durch Substitution induzierte Redoxdisproportionierung eines Chlorphosphins in ein Chlorphosphinimid und ein Biphosphin sind unlängst schon einmal beobachtet worden (Lit.192). Auch die Bildung eines Phosphino-cyclotri(phosphazen)-hydrochlorids vom Typ 72 aus 22 und einem



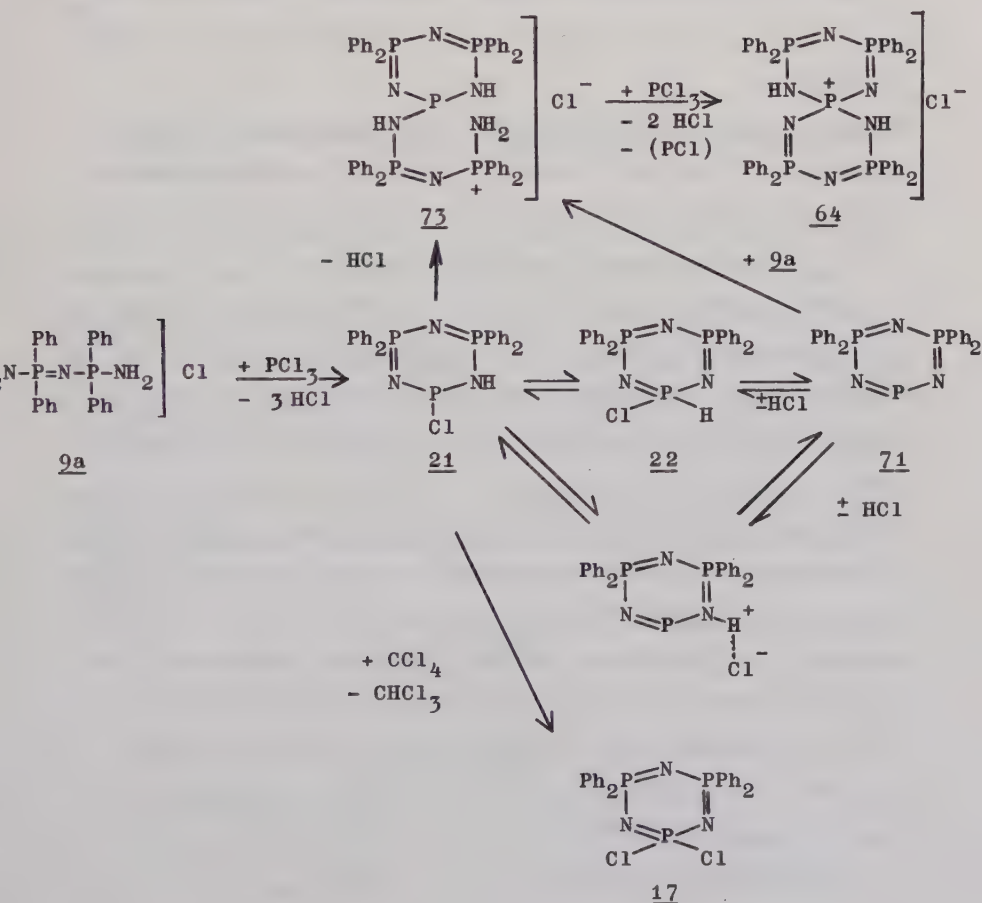
Chlorphosphin läßt sich unter schonenden Bedingungen verifizieren (Lit.191), unter rauheren mündet sie ebenfalls in eine Disproportionierung.

Das Ergebnis der Modellreaktion mit MePCl_2 legt nahe, daß bei der Umsetzung von 9a mit PCl_3 zur Spiroverbindung 64 entsprechend dem voranstehend skizzierten Weg zunächst das 2.2-Dichlor-4.4.6.6-tetraphenylcyclotri(phosphazen) 17 entsteht, das dann die NPNPN-Kette einer zweiten Molekel 9a ankondensiert:



Dieser Weg kann jedoch sogleich wieder ausgeschlossen werden. Ein Versuch zeigt nämlich, daß das (auf anderem Wege dargestellte) Dichlor-cyclophosphazen 17 mit 9a auch unter verschärften Bedingungen nicht mehr weiterreagiert (Versuch 91). Offenbar muß

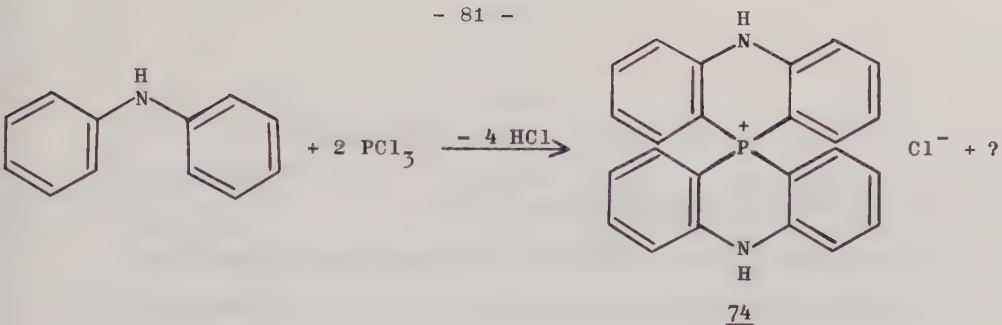
sich das künftige Spirozentrum noch auf der dreiwertigen Stufe mit der zweiten Molekel 9a zu 73 verbinden und dieser Reaktionsschritt muß schneller ablaufen als die Oxidation durch weiteres PCl_3 zu 17, die es der Weiterreaktion entziehen würde. Die rasche Bildung von 73 kann als Substitution von 21 oder überzeugender als HCl -Eliminierung zum λ^3 -Phosphazen 71 und darauf folgende Addition von 9a formuliert werden. Derartige Additionen an λ^3 -Phosphazene sind bekannt (Lit.189,190).



Um die entwickelte Vorstellung zu überprüfen, wurde die Umsetzung in Gegenwart von PCl_4 wiederholt. Tetrachlorkohlenstoff vermag nämlich Hydrido-cyclophosphazene 22 rasch zu chlorieren (lit.86). Tatsächlich enthält das Reaktionsprodukt nun neben 64 auch 17 und zwar umso mehr, je höher die CCl_4 -Konzentration gewählt wurde. Abermals wird damit deutlich, daß 17 nicht Zwischenstufe bei der Bildung der Spiroverbindung 64 ist, sondern Alternative dazu. Andererseits belegt das Ergebnis, daß 22 ($\rightleftharpoons$ 21) Zwischenstufe der Reaktion ist (Versuche 92,93).

Versuche, die beschriebene Synthese des Octaphenyl-spirobi-(phosphazens) auf die Octamethyl- und gem-Tetramethyl-tetraphenyl-Derivate zu übertragen, blieben ohne den erhofften Erfolg. Die entsprechenden Umsetzungen von PCl_3 mit $(\text{H}_2\text{N}-\text{PMe}_2=\text{N}-\text{PMe}_2-\text{NH}_2)\text{Cl}$ und $(\text{H}_2\text{N}-\text{PPh}_2=\text{N}-\text{PMe}_2-\text{NH}_2)\text{Cl}$ (Versuche 94,95) verlaufen unübersichtlich. Insbesondere zeigen die ^{31}P -NMR-Spektren der Produkte kein Signal feldaufwärts von H_3PO_4 und verneinen damit die Bildung einer PX_4 -Gruppe als Spirozentrum.

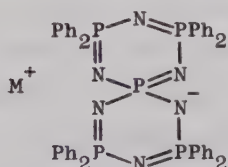
Eine bemerkenswerte Parallele zur Darstellung von 64 liegt in der Bildung von 74 als Nebenprodukt der Umsetzung von PCl_3 mit Diphenylamin (allgemein Diarylaminen) (Lit.176,198). Auch hier entsteht nach dem Prinzip zweimal (5+1) ein Bicyclus mit P(V) als Spirozentrum. Die Veröffentlichungen liefern zwar keine Erläuterungen dazu, der P(V) muß aber wohl auch hier durch eine Redoxdisproportionierung im Verlaufe der Kondensation aus dem PCl_3 entstehen.



Auch der Bildung des Spirobicyclosiloxans $[\text{O}(\text{MePhSiO})_2]_2\text{Si}$ liegt das Syntheseprinzip zweimal (5+1) zugrunde (Lit.135, 181).

7 Darstellung des Octaphenylspirobi(cyclophosphazen)-Anions (Lit.136,182)

Das in 67 verbliebene Proton läßt sich zwar nicht mehr durch Ammoniak, wohl aber durch Kalium (Versuch 96,97), Natrium-methylat (Versuch 98) oder auch schon durch eine konzentrierte wäßrige Kaliumhydroxid-Lösung daraus ablösen. Am eindeutigsten wird das Entstehen des Spirobi[cyclotri(phosphazen)]-Anions durch sein wohlkristallisiertes Kaliumkryptat-Salz (mit dem Makrobicyclus 4.7.13.16.21.24-Hexaoxa-1.10-diazabicyclo-[8.8.8]-hexacosan, Kryptofix 222 als Kryptand) belegt (Versuch 99).



75a, b $\text{M} = \text{Na}, \text{Na}(\text{OC}_4\text{H}_8)_2$

75c, d $\text{M} = \text{K}, \text{K}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{N}]$

8 Methylierung von Spirobi(cyclophosphazenen)

8.1 Octaphenylspirobi(cyclophosphazen)

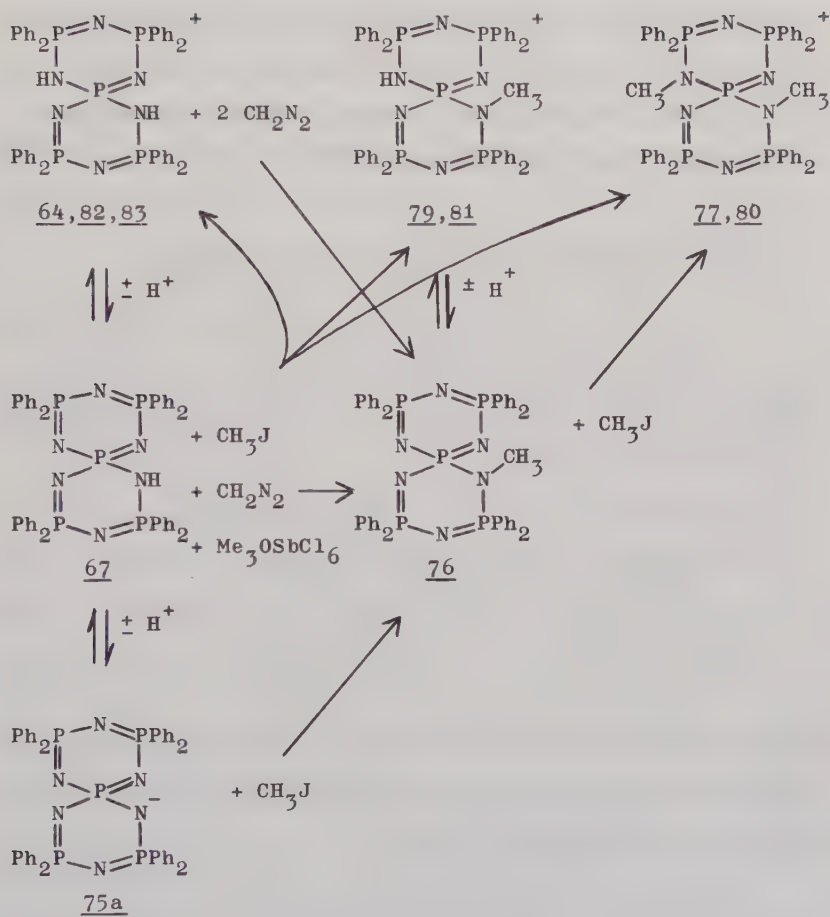
Der saure Charakter des Protons in 67 kommt auch in der Umsetzung mit Diazomethan zum Ausdruck (Lit.159). 67 wird davon glatt, wenn auch verhältnismäßig langsam zu 76 methyliert. Die Methylgruppe wird dabei in 1-Stellung, d.h. benachbart zum Spirozentrum eingeführt (Lit.164,165). Das gleiche Produkt entsteht auch ausgehend vom Hydrochlorid 64 mit 2 mol Diazomethan. Die halbe Menge des Diazomethans wirkt dabei offenbar lediglich deprotonierend (Versuche 100,101).

Schließlich erhält man 76 auch bei der Umsetzung des Anions, d.h. des Natrium-spirobi(cyclophosphazens) 75a mit der äquimolaren Menge Methyljodid (Versuch 102). Mit einem Überschuß Methyljodid entsteht aus 75a das Jodid des Dimethyl-Kations 77. Die beiden Methylgruppen sind darin in 1.1'-Stellung, d.h. wiederum jeweils an einem dem Spirozentrum benachbarten Stickstoff der beiden Ringe gebunden. 77 kann dementsprechend auch durch Umsetzen von 76 mit überschüssigem Methyljodid erhalten werden (Versuche 103, 104).

Komplizierter verläuft die Umsetzung von 67 mit Methyljodid. Es entsteht ein Gemisch des nicht, des einfach und des zweifach methylierten Kations. Offenbar wird die nach $\text{67} + \text{CH}_3\text{J} \rightarrow \text{79}$ und $\text{79} + \text{67} \rightarrow \text{76} + \text{82}$ gebildete Monomethyl-Verbindung 76 ähnlich schnell methyliert wie 67 (siehe Schema 3).

Die Umsetzung von 67 mit $\text{Me}_3\text{OSbCl}_6$ führt (analog der Methylierung mit MeJ) ebenfalls zu einem Gemenge des nicht, des mono- und des dimethylierten Kations 83, 80 und 81 (Versuch 105).

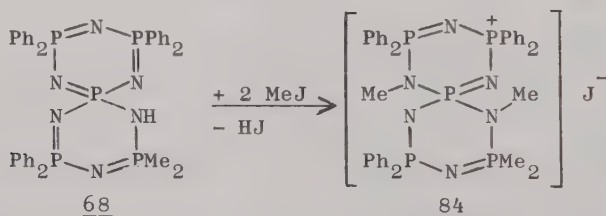
Schema 3



Insgesamt zeigen die Methylierungen, daß der Stickstoff in 1-Stellung des Spirobi[cyclotri(phosphazens)] nicht nur - wie angenommen - der basischere sondern auch der nucleophilere ist. Durch doppelte Umsetzung läßt sich das Jodid 77 in das Tetraphenylborat 78 überführen (Versuch 106).

8.2 6.6-Dimethyl-hexaphenylspirobi(cyclophosphazen)

6.6-Dimethyl-hexaphenylspirophosphazen 68 wird mit Methyljodid wie die entsprechende Octaphenyl-Verbindung in 1.1'-Stellung dimethyliert (Versuch 107), weitere Produkte dieser Umsetzung wurden nicht identifiziert).



Durch die Methylierung in 1'-Stellung wird P^2 zum Chiralitätszentrum und werden die beiden Methylgruppen an P^6 diastereotop, liefern also zwei Signale (Abb.11).

9 Spektren

9.1 NMR-Spektren

Die für den zentralen Phosphor der Spirobi(cyclophosphazene) gefundenen NMR-Verschiebungen (Tabelle 14) liegen um einen Mittelwert von 7 ppm feldaufwärts von H_3PO_4 bei den Neutralverbindungen und rücken mit der Protonierung um einige ppm zu höherem,

mit der Deprotonierung zu tieferem Feld. Umgekehrt und im allgemeinen etwas empfindlicher reagiert der periphere Phosphor. Bei den Neutralverbindungen liegt seine Verschiebung in den gewohnten Bereichen (Lit.197) des gleich substituierten Cyclotri-(phosphazen)-Phosphors. Durch die Protonierung wird sie zu tieferem, durch die Deprotonierung zu höherem Feld hin verschoben. In allen Fällen läßt die Protonierung des Stickstoffs eine gerüst- und substitutionsbedingte Äquivalenz des Phosphors unverändert und ist deshalb nicht lokalisierbar.

Die Methylierung des Stickstoffs ist dagegen selbstverständlich ortsfest und beeinflußt die Abschirmung des Phosphors je nach seiner Lage zur Methylierungsstelle durchaus verschieden. Aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum wird damit die Stelle der Methylierung gut erkennbar. Für das Octaphenylspirobi[cyclotri(phosphazen)] ergibt sich daraus, daß nacheinander in beiden Ringen jeweils ein zum Zentrum nachbarständiger Stickstoff methyliert wird. Die Verschiebung des zentralen Phosphors ändert sich dabei wenig. Die des anderen dem methylierten Stickstoff benachbarten Phosphors (in 6- bzw. 6'-Stellung) rückt bei der Erstmethylierung (75a $\rightarrow$ 76, 81) um 22 ppm, bei der Zweitmethylierung (76 $\rightarrow$ 77) um 20 ppm zu tieferem Feld, die des übrigen Phosphors im gleichen oder anderen Ring rückt bei der Erstmethylierung um etwa 6 ppm, bei der Zweitmethylierung um etwa 3 ppm ebenfalls zu tieferem Feld (Lit.117).

Der Befund, daß die Stickstoffprotonierung und -methylierung für P(4.6) eine Feldabverschiebung, für P(2) dagegen keine oder sogar eine Feldaufverschiebung mit sich bringt, stimmt mit der Erfahrung überein, daß die Beanspruchung von Elektronen an einem

phosphorständigen Liganden zwar normalerweise für den Phosphor zu einer Abschirmungsminderung führt, die aber kompensiert oder auch überkompensiert werden kann, wenn der Phosphor weitere Substituenten trägt, die Elektronen nachliefern können (Lit.117). Im Sinne dieser Betrachtung liegt es auch, daß die Methylierung in einen Ring stets die Abschirmung auch des Phosphors im anderen, darauf senkrecht stehenden Ring mindert (vgl. Abb.4.5). Die getroffene Zuordnung der Signale wird z.T. durch die Intensitätsverhältnisse abgesichert. Sie steht außerdem mit den Verschiebungsänderungen im Einklang, die man bei der Methylierung monocyclischer Phosphazene (Lit.204), insbesondere auch des Hexamethyl-cyclotri(phosphazens) (Lit.202) beobachtet. Im letztgenannten Fall rückt die chemische Verschiebung des der Methylierungsstelle benachbarten Phosphors um 16.4 ppm, die des nicht benachbarten um 4.0 ppm zu tieferem Feld.

Weit weniger gut als die ^{31}P - sind die ^1H -NMR-Spektren geeignet, die Methylierung zu verfolgen und zu entscheiden, ob die eingeführten Methylgruppen an den Stickstoff in 1- oder in 5-Stellung gebunden sind. Die J_{PNCH} -Kopplung der Methylprotonen zu den beiden Phosphornachbarn des methylierten Stickstoffs hängt nämlich nur wenig von deren womöglich unterschiedlichen Substitution ab. Deshalb entartet das Doppeldublett, das für den laut ^{31}P -NMR-Spektren vorliegenden unsymmetrischen Fall der 1-Methylierung zu erwarten ist, fast oder vollständig zum Triplett und kann damit eine (symmetrische) 5-Methylierung vortäuschen (Tabelle 13, Abb. 9,10).

Das Signal des zentralen Phosphors (P^2) der symmetrischen Octa-phenyl-spirobi[cyclotri(phosphazene)]-Verbindungen 67 und 64

ist durch Kopplung (12.5 bzw. 9.8 Hz) mit den übrigen vier Phosphoratomen zum Quintett aufgespalten (Abb.6,7). Das des Tetramethyl-tetraphenyl-spirobi[cyclotri(phosphaza)]pentaens 69 ist durch Kopplung mit den phenylsubstituierten Phosphoratomen des einen Rings zum Triplett aufgespalten (15.4 Hz, Abb.8); die Kopplung mit den methylsubstituierten Phosphoratomen des anderen Rings ist zu klein, um noch beobachtbar zu sein. Diese Befunde stehen in Einklang mit den aus Substituenteninkrementen voraussagbaren Kopplungskonstanten (Lit.168), nämlich 12 Hz für P^2NPh_2 - und nur mehr 3 Hz für P^2NPMe_2 -. Durch die Methylierung des Octaphenyl-spirobi[cyclotri(phosphazens)] zu 76 und 77,78 ändert sich auch die Kopplung des zentralen Phosphors mit den übrigen vier nun nicht mehr äquivalenten Phosphoratomen in verschiedenem Maß. Die Unterschiede sind jedoch gering, so daß die Quintettstruktur des P^2 -Signals noch angenähert erhalten bleibt (vgl. Abb.4,5). Die P^4 - und P^6 -Signale sind jeweils zu Dubletts mit Kopplungskonstanten zwischen 12.1 und 17.6 Hz aufgespalten. Für 77, 78 wird zusätzlich eine Kopplung zwischen P^4 und P^6 erkennbar, die in ihrer Größe (4.3 Hz) wieder mit der Erwartung (Lit.168) übereinstimmt.

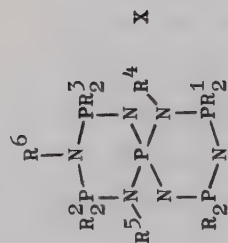


Tabelle 13 $\delta^1\text{H}$ -Verschiebungen der Spirobi[cyclotri(phosphazene)]-Derivate^a

$\delta^1\text{H}(\text{ppm})$										$J(\text{Hz})$			Vers.	
R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	X	PMe	J _{PCH}	NMe	J _{PNCH}	NH	Ph	
<u>67</u>	Ph	Ph	Ph	H ^b	-	-	-	-	-	-	-	-3?	-7.5	78 ^d
<u>64</u>	"	"	"	H ^b	H ^b	-	Cl	-	-	-	-	-3.6	-7.3, -7.8	75 ^d
-	"	"	"	H	H	-	Br	-	-	-	-	-5.5	-7.4, -7.9	84
-	"	"	"	H	H	-	Br ₃	-	-	-	-	-5.5	-7.6	83
<u>83</u>	"	"	"	H	H	-	SbCl ₆	-	-	-	-	-5.3	-7.6	82
<u>76</u>	"	"	"	Me	-	-	-	-	-	-2.14	11.3	-	-7.3, -7.8	102
<u>79</u>	"	"	"	Me	H	-	J	-	-	-2.36	10.9	-5.1	-7.4, -7.8	104
											11.7			
<u>81</u>	"	"	"	Me	H	-	SbCl ₆	-	-	-2.43	11.5	?	-7.5, -7.8	105
<u>77</u>	"	"	"	Me	Me	-	J	-	-	-2.50	10.7	-	-7.6	103
											11.8			

<u>80</u>	"	"	"	Me	-	SbCl ₆	-	-2.56	11.0	-	-7.5, -7.8	105
<u>78</u>	"	"	"	Me	-	BPh ₄	-	-2.40	10.7	-	-6.9, -7.5	106
									11.7			
<u>68</u>	"	Me	"	H	-	-	-1.66	14.4	-	?	-7.3, -7.8	79
<u>69</u>	Me	Me	"	H	-	-	-1.52	13.3 ^c	-	-3.2	-7.4, -7.8	80
								1.2				
<u>66</u>	Me	Me	"	H	H	H	-1.87	10.4 ^c	-	-	-7.6, -7.9	77
								0.7				
<u>84</u>	Ph	Me	"	Me	Me	-	J	-1.91	13.0	-2.45	10.5	-7.6
								-1.97	12.5		11.4	
									-2.77	10.0		
										10.9		
-	Cl	Cl	Cl	Cl	-	Me	-	-	-3.42	13.8		c

- a) Lit.111
b) variabel
c) $J_{\text{PCH}} + J_{\text{PNPCH}}$
d) Lit.208
e) Lit.164,165

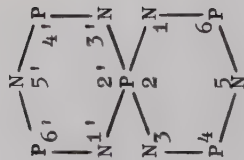


Tabelle 14 Chemische Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}$ der Spirobi[cyclotri(phosphazen)]-
Derivate^a

X	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)						
	X	2(2')	6	4	6'	4'	Versuch
<u>75 d</u>	$\text{Ph}_8\text{P}_5\text{N}_6^-$	^b K ^b	3.8	-11.4	wie 6	wie 6	97
<u>75c</u>	" "	K ^c	4.4	-12.2	wie 6	wie 6	96
<u>75d</u>	" "	K ^b	4.5	-12.2	wie 6	wie 6	99
<u>75b</u>	" "	Na ^d	2.3	-13.2	wie 6	wie 6	98
<u>67</u>	$\text{Ph}_8\text{P}_5\text{N}_6\text{H}$	- ^e	7.5	-18.5	wie 6	wie 6	78
<u>64</u>	$\text{Ph}_8\text{P}_5\text{N}_6\text{H}_2^+$	Cl ^e	12.7	-22.4	wie 6	wie 6	75
	" "	Br ^e	3.7	-27.0	wie 6	wie 6	84
	" "	Br ^e	14.5	-23.8	wie 6	wie 6	83
<u>83</u>	" "	SbCl ₆	14.3	-24.2	wie 6	wie 6	82
<u>76</u>	$\text{Ph}_8\text{P}_5\text{N}_6\text{Me}(1)$	- ^c	0.0	-33.5	-17.7	-16.7	wie 6' 102

<u>79</u>	$\text{Ph}_8\text{P}_5\text{N}_6\text{HMe}(1)^+$	J^e	7.4	-34.6	-19.6	-22.4	wie 6'	104
<u>81</u>	" "	SbCl_6^e	8.4	-36.0	-20.3	-23.6	wie 6'	105
<u>77</u>	$\text{Ph}_8\text{P}_5\text{N}_6\text{Me}_2(1.1')^+$	J^e	1.9	-36.4	-20.0	wie 6	wie 4	103
<u>80</u>	" "	SbCl_6^e	1.9	-36.0	-20.3	wie 6	wie 4	105
<u>78</u>	" "	BPh_4^e	3.0	-35.0	-19.4	wie 6	wie 4	106
<u>68</u>	$6.6\text{-Me}_2\text{Ph}_6\text{P}_5\text{N}_6\text{H}$	f	7.0	-38.1	-19.1	-18.0	wie 6'	79
<u>65</u>	$6.6\text{-Me}_2\text{Ph}_6\text{P}_5\text{N}_6\text{H}_2^+$	Cl^e	8.4	-44.5	-18.8	-25.1	wie 6'	76
<u>69</u>	$4.4.6.6\text{-Me}_4\text{Ph}_4\text{P}_5\text{N}_6\text{H}$	^-e	5.7	-32.4	wie 6	-15.2	wie 6'	80
<u>66</u>	$4.4.6.6\text{-Me}_4\text{Ph}_4\text{P}_5\text{N}_6\text{H}_3^+$	Cl^e	15.6	-42.1	wie 6	-22.2	wie 6'	77
<u>84</u>	$6.6\text{-Me}_2\text{Ph}_6\text{P}_5\text{N}_6\text{Me}_2(1.1')^+$	J^e	2.7	-48.0	-19.6	-34.6	-17.2	107
	$\text{Cl}_3\text{P}_5\text{N}_6\text{Me}(5)$	-	15.8	-6.1	wie 6	-20.1	wie 6'	¹⁶⁵ Lit. ¹⁶⁴

- a) Positive ^{31}P -Werte bedeuten eine Verschiebung (in ppm) zu höherem Feld gegenüber H_3PO_4
b) als Kaliumkryptat-Salz (mit Kryptofix 222 als Kryptand) in CH_2Cl_2 vermessen
c) in DMF vermessen
d) in THF vermessen
e) in CH_2Cl_2 vermessen
f) in MeOH vermessen

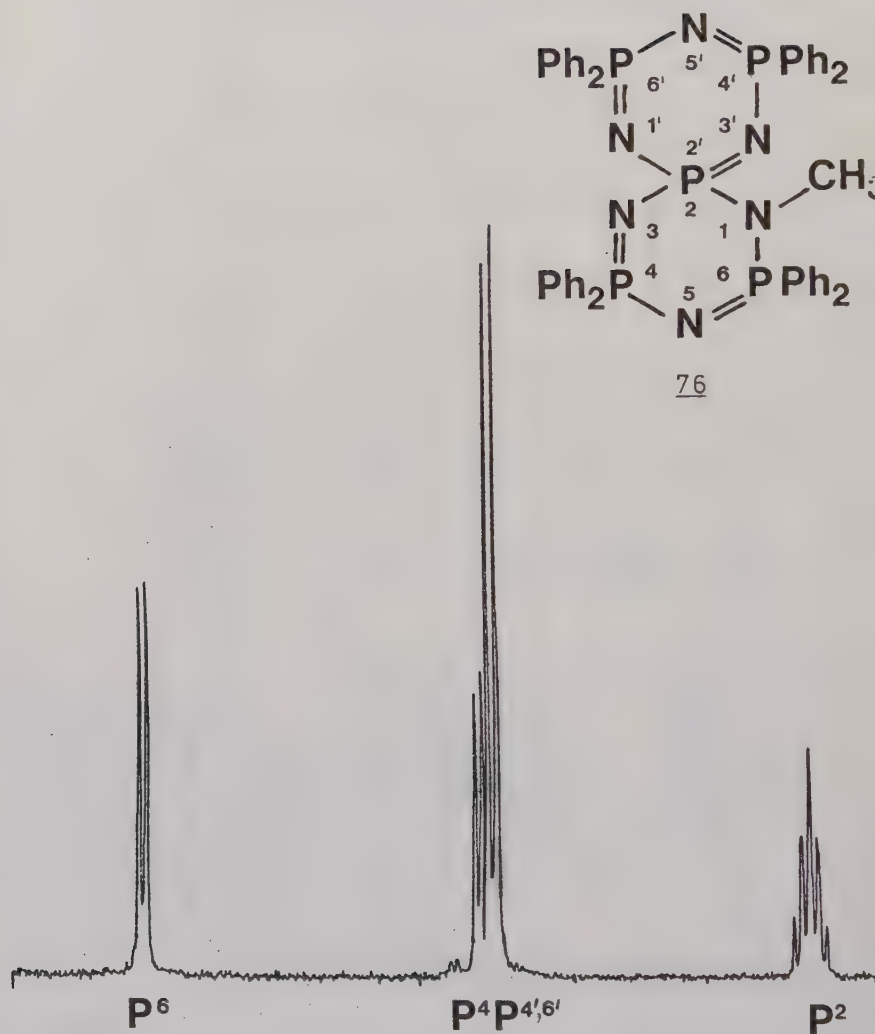


Abb. 4 ^1H -entkoppeltes PFT- ^{31}P -NMR-Spektrum von 76

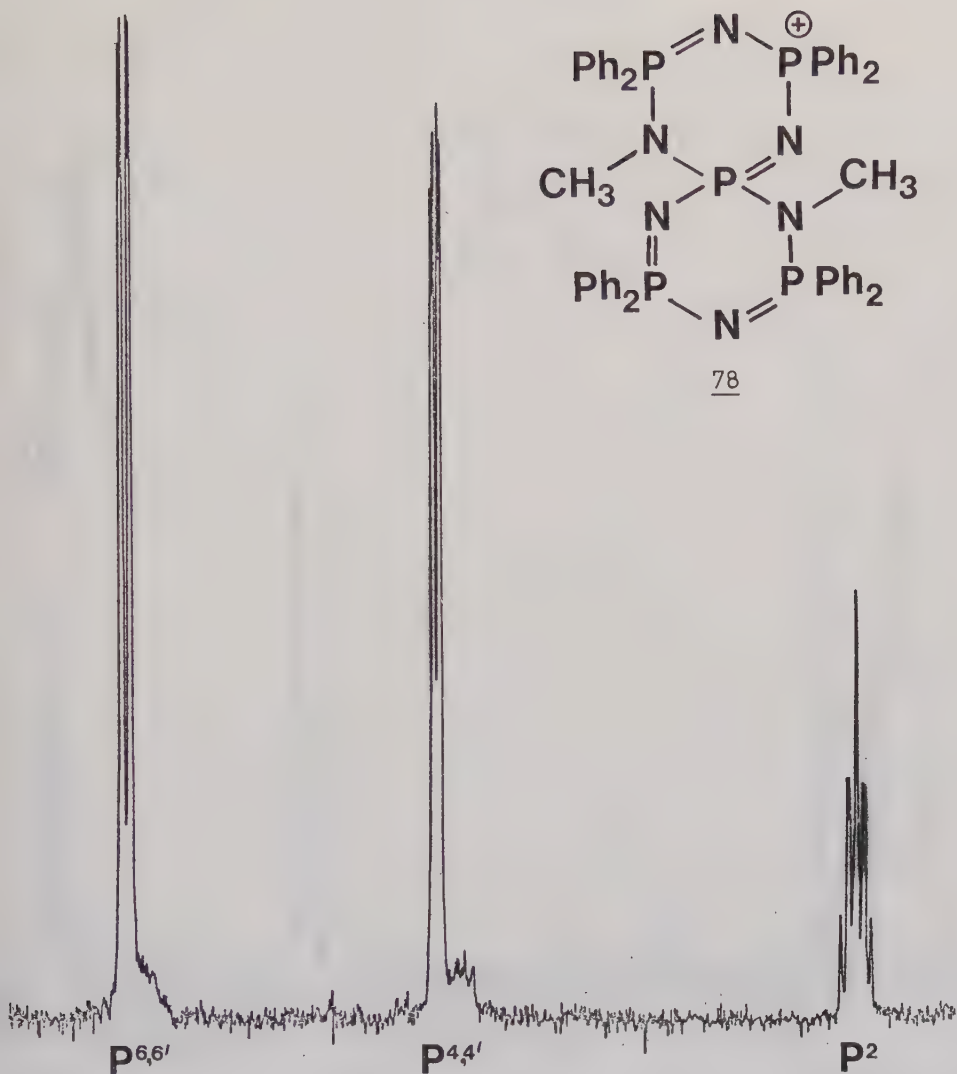
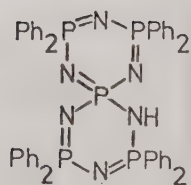
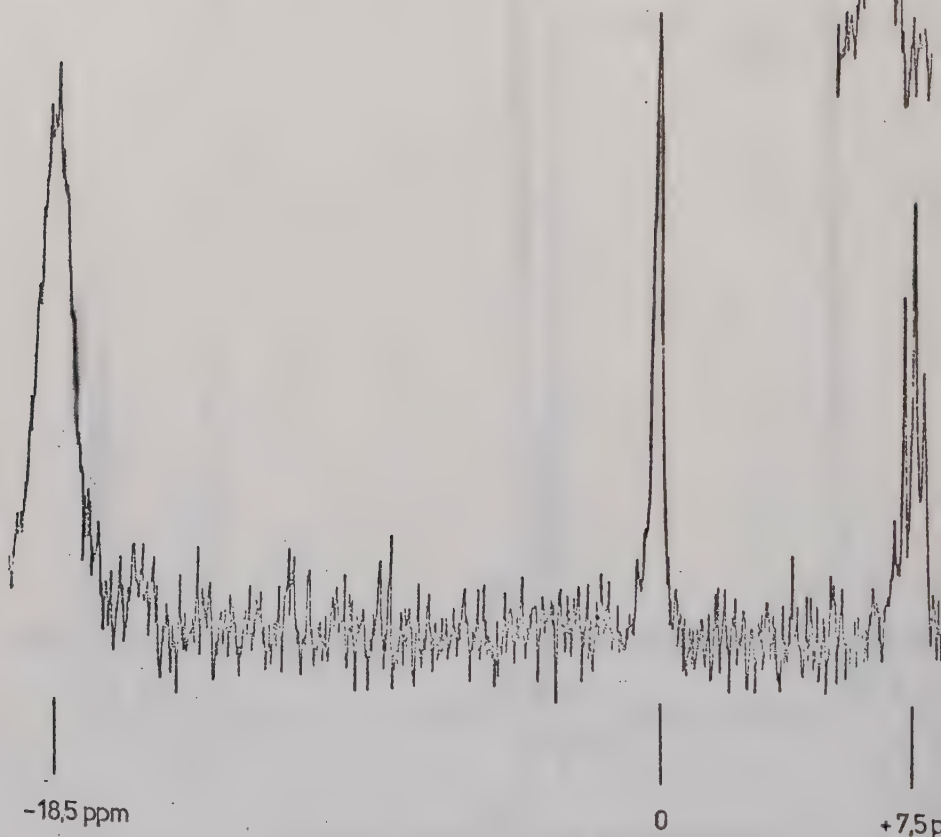


Abb. 5 ^1H -entkoppeltes PFT- ^{31}P -NMR-Spektrum
des Tetraphenylborats **78**



67



-18,5 ppm

0

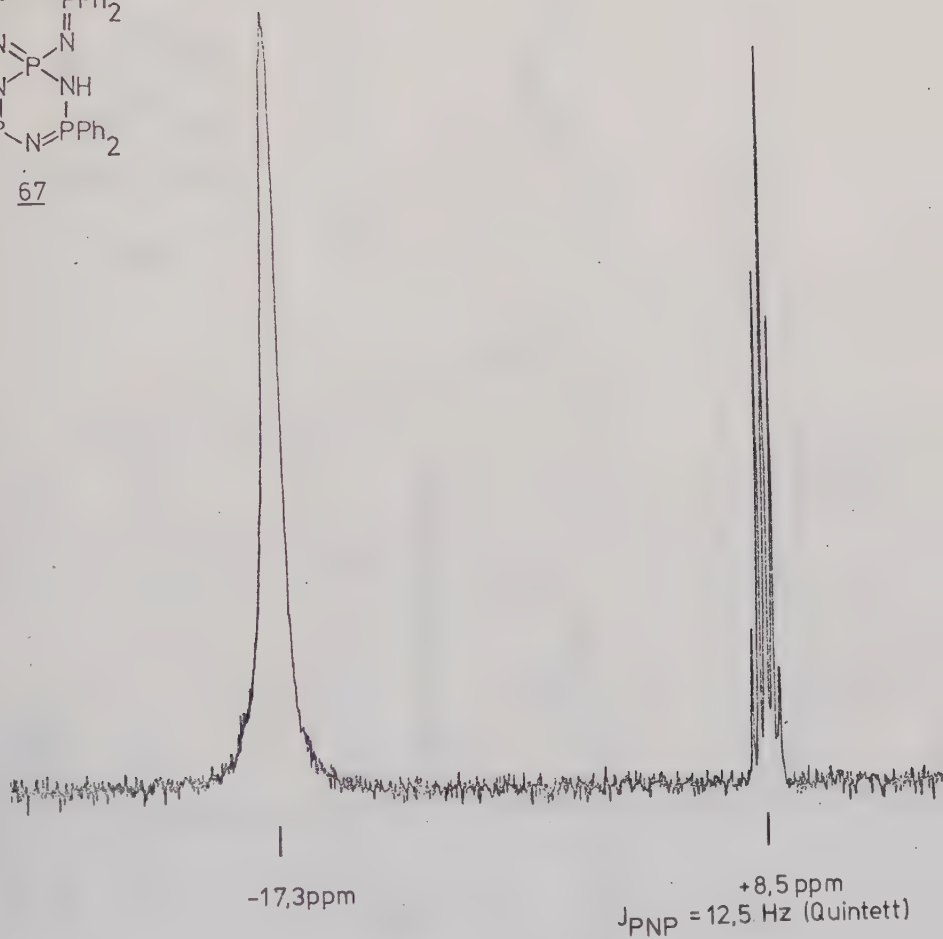
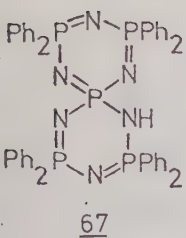
+7,5 ppm

$J_{\text{PNP}} =$

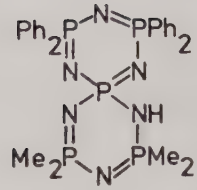
(Quintett)

Abb, 6

^{31}P -NMR-Spektrum



b. 7 ^1H -entkoppeltes PFT- ^{31}P -NMR-Spektrum von 67



69

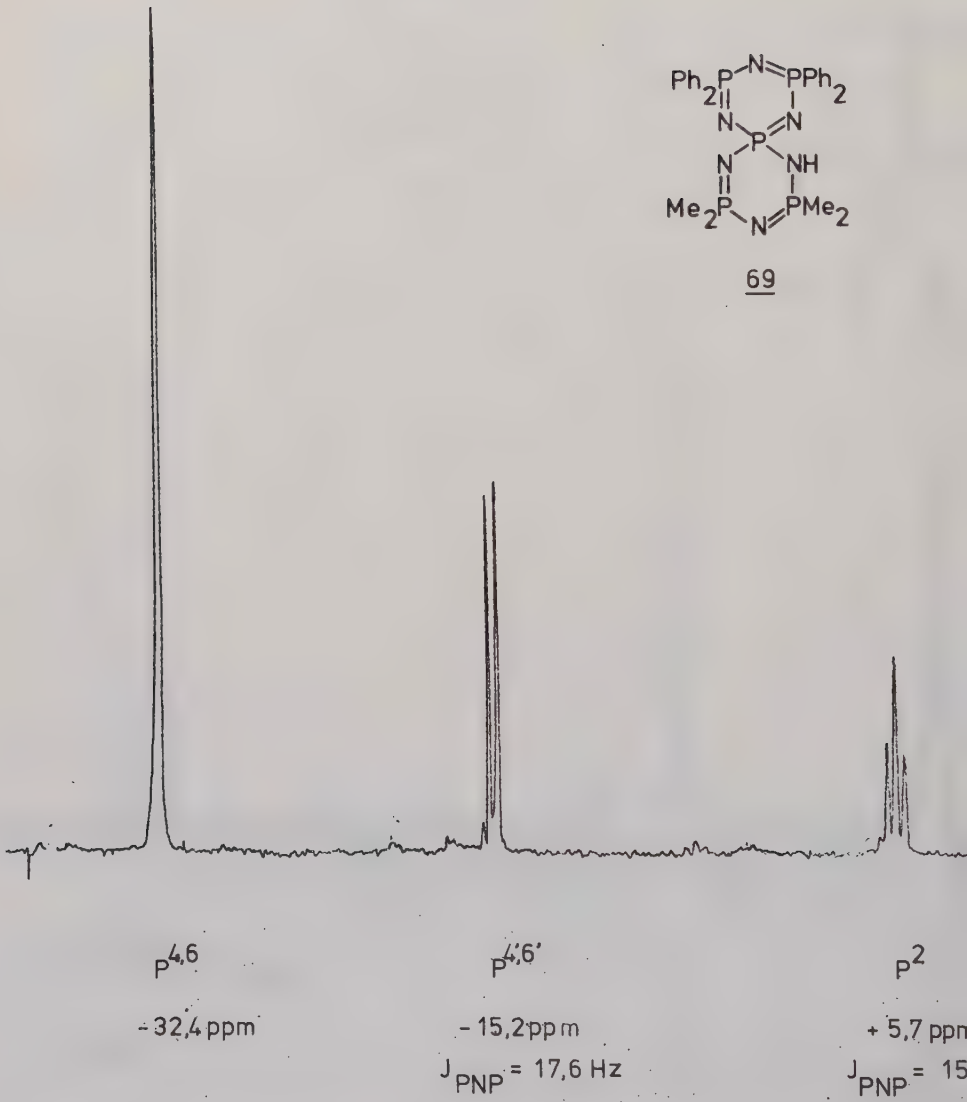
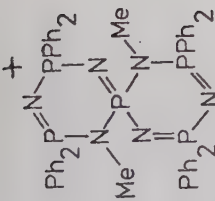


Abb. 8 ^1H -entkoppeltes PFT- ^{31}P -NMR-Spektrum von 69



77

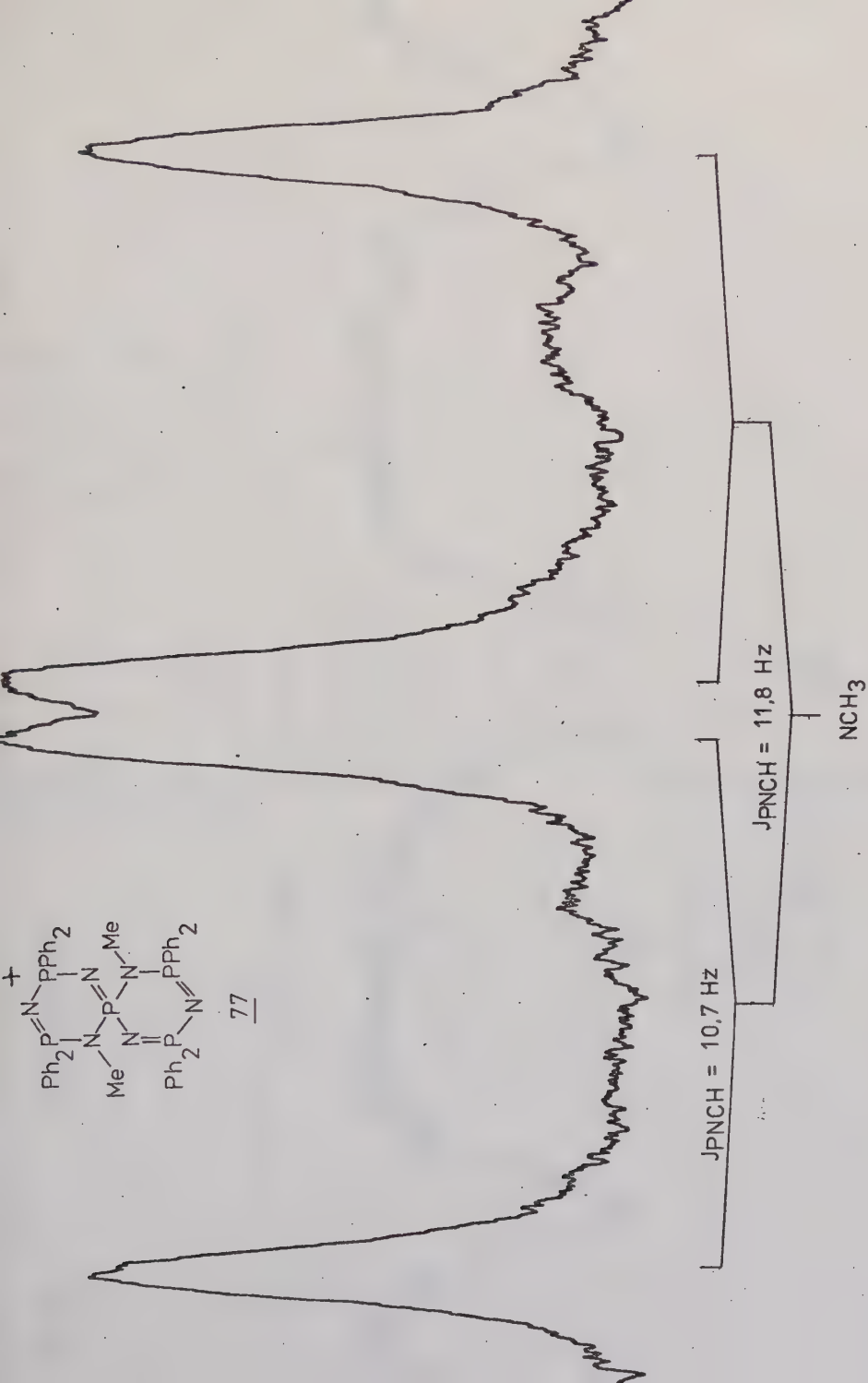
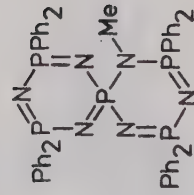
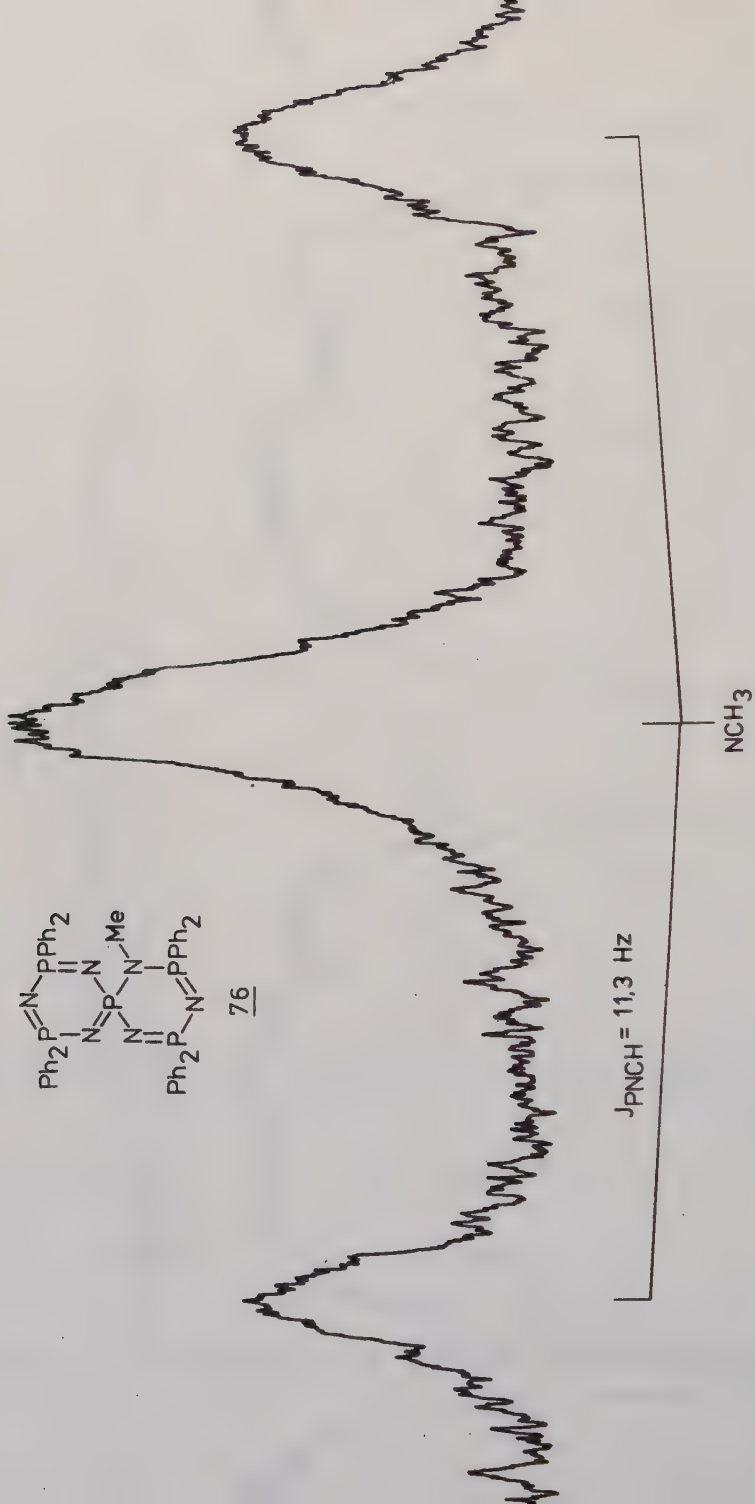
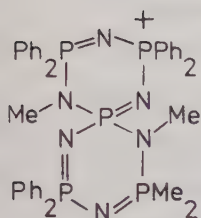


Abb. 9 ^1H -NMR-Spektrum von 77

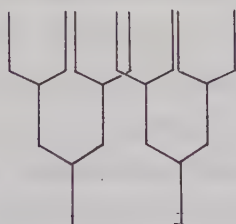
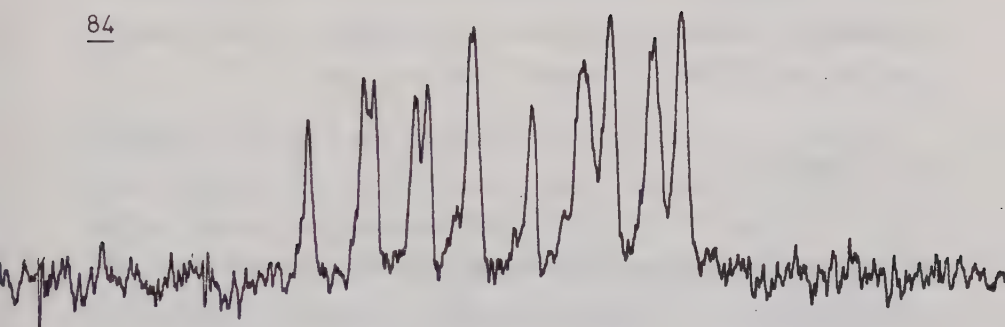


76

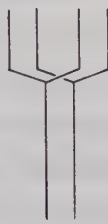




84



NMe



PMe

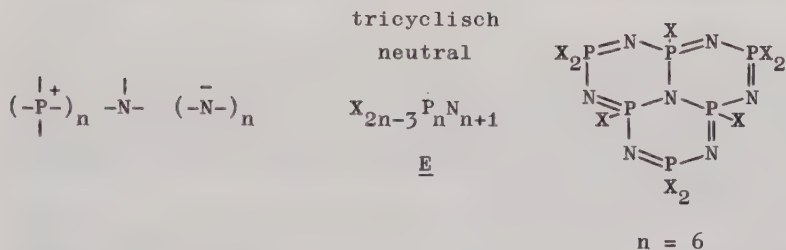
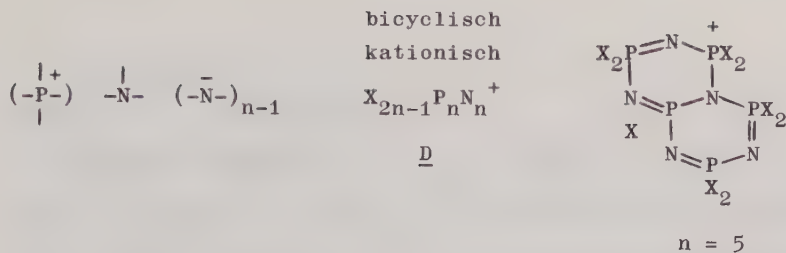
9.2 IR-Spektren

Allgemein erhöhen elektronegative Substituenten am Phosphor eines Phosphazens die Frequenz der PN-Schwingung. Sind die Liganden F, Cl, NCS, CF_3 oder OR, so werden bei cyclischen Trimeren Werte über 1200 cm^{-1} gefunden. Werte unter 1200 cm^{-1} ergeben sich, wenn cyclische Trimere mit Br, Me, Ph, NH_2 , NHR oder NR_2 substituiert sind. Im gleichen Sinne fällt die PN-Frequenz in den Spirobi(cyclophosphazenen) mit zunehmender Deprotonierung, d.h. mit steigender Elektronendichte in der Reihenfolge Hydrochlorid 64, Neutralverbindung 67 und Anion 75 von 1215 über 1170 auf 1160 cm^{-1} ab (Lit.113).

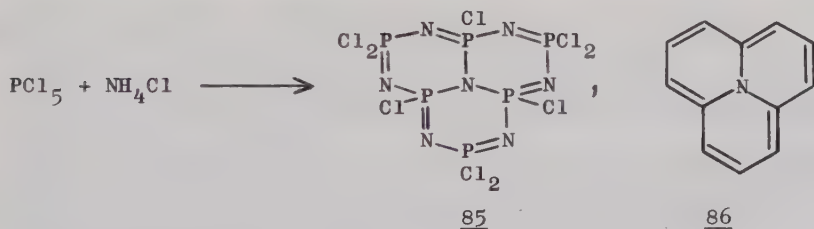
10 Ausblick

Die Darstellung des Spirobi(cyclophosphazens) und seines Anions hat die eingangs dargelegte Möglichkeit einer Erweiterung der Phosphazensystematik (acycl.kationisch $\rightarrow$ monocycl. neutral $\rightarrow$ bicycl. anionisch) bestätigt. Diese Systematik (vgl.Seite 2) läßt sich noch weiterfassen, wenn man davon abgeht, daß der beteiligte Stickstoff nur zweifach koordiniert sein darf. Mit einem dreifach koordinierten Stickstoff als Gerüstbaustein werden auch Phosphazene mit kondensierten Ringen denkbar und zwar kationische Bicyclen D und neutrale Tricyclen E.

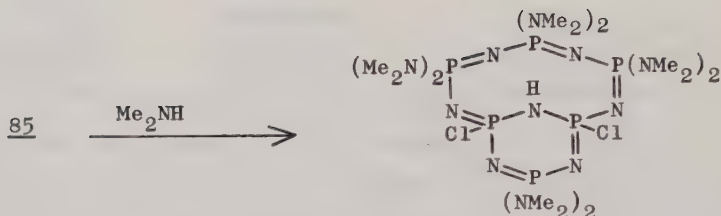
Tatsächlich hat schon H.N.Stokes (Lit.130) 1897 bei der Umsetzung von PCl_5 und NH_4Cl unter Druck eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{N}_7\text{P}_6\text{Cl}_9$ isoliert, für die er die tricyclische Struktur 85 postulierte (Lit.63). Sie wurde erst in jüngster Zeit röntgenographisch bestätigt (Lit.131). Die Verbindung 85 kann als



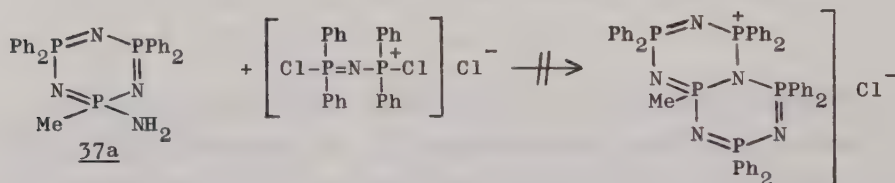
Phosphazen-Analogen des Azaphenaleins 86 (Lit.132) aufgefaßt werden. Das Gerüst der Verbindung 85 ist allerdings nicht sehr



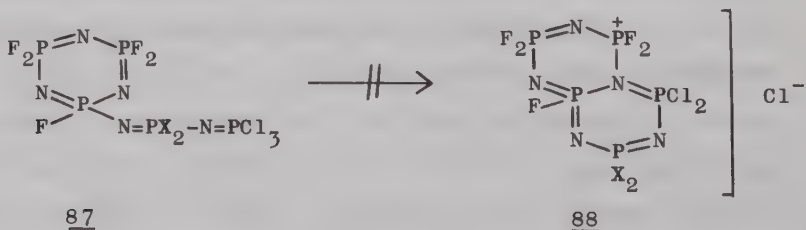
stabil. Schon bei der Cl/NMe₂-Substitution bricht es auf. Es entsteht eine Verbindung in der jeder Stickstoff wieder nur zwei Phosphornachbarn hat (Lit.133).



Ein bicyclisches System, das ein Phosphazen-Analogon des Chinolizinium-Salzes (Lit.211) darstellt, sollte sich gezielt durch Ankondensieren eines zweiten Ringes an ein Cyclophosphazen darstellen lassen, z.B. nach



Ein Vorversuch in dieser Richtung wurde auch unternommen. Er führte jedoch bislang nicht zum erwarteten Ergebnis (Versuch 108). Auch die Literatur bietet bisher keine Beispiele dieser Art. Zwei unlängst beschriebene Diphosphazencyclotri(phosphazene) 87 schließen keinen zweiten Ring zum Isomeren 88 (Lit.129). In günstigeren Fällen könnten die Bicyclen aber vielleicht doch nach diesem Prinzip darstellbar sein.



X = Cl, F

C Experimenteller Teil

1 Analysen und Spektren

Die C, H und N Werte sind durch Verbrennungsanalysen bestimmt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und im offenen Röhrchen gemessen.

Die IR-Spektren sind an einem Perkin-Elmer-Gerät in Nujol-Suspension aufgenommen. Die ^{31}P -NMR-Spektren sind an einem Varian-HR-100- und die ^1H -NMR-Spektren an einem Varian-A-60-Gerät vermessen. Die chemischen Verschiebungen sind auf 85% externe H_3PO_4 bzw. internes TMS als Standard bezogen und zu niedrigen Feldstärken hin negativ angegeben.

2 Ausgangsverbindungen

$\text{Me}_2\text{PS}(\text{NH}_2)$ wird durch Ammonolyse von Me_2PSBr gewonnen (Lit.4) und diese durch Bromieren von $(\text{Me}_2\text{PS})_2$ (Lit.22).

Me_2PCl_3 wird durch Chlorieren von $(\text{Me}_2\text{PS})_2$ in CCl_4 bei Eiskühlung erhalten (Lit.11).

$[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PCl})_2]\text{Cl}$ wird aus Ph_2PCl_3 und NH_4Cl hergestellt (Lit.3),

$[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PNH}_2)_2]\text{Cl}$ durch Ammonolyse von Ph_2PCl_3 (Lit.9),

$\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PCl}_2$ aus $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PNH}_2)_2]\text{Cl}$ und PCl_5 (Lit.48).

3 Lösungsmittel

CH_2Cl_2 , CHCl_3 und C_6H_6 werden einmal über Molekularsieb (Merck, 4 $\overset{\text{O}}{\text{Å}}$) getrocknet und aufbewahrt, CH_3CN 10 Stunden über P_2O_5 am Rückfluß gekocht, anschließend destilliert und ebenfalls über Molekularsieb (Merck, 4 $\overset{\text{O}}{\text{Å}}$) aufbewahrt, Et_2O über Molekularsieb (Merck, 4 $\overset{\text{O}}{\text{Å}}$) getrocknet und aufbewahrt.

4 Versuche 1-108

Versuch 1 Darstellung von $[\text{Me}_2\text{ClPNPPh}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ 3

4.9g (16.8 mmol) Ph_2PCl_3 und 0.9g (8.4 mmol) $\text{Me}_2\text{P(S)NH}_2$ 10 werden in 125 ml CHCl_3 suspendiert und langsam zum Sieden erhitzt. Ab 58°C setzt heftige HCl -Entwicklung ein. Nach 2 1/2 Stunden klärt die Suspension auf. Sie wird abgefrittet und das Filtrat zum gelblichen Öl eingengt. Mit 30 ml C_6H_6 versetzt, auf 65°C erhitzt und kräftig gerührt, fallen nach wenigen Minuten farblose, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle aus, die abgefrittet und im Vakuum getrocknet werden. Schmp. $90-95^\circ\text{C}$. Ausbeute 2.0g (66%).

$^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): δ (Me) = -2.84 ppm (verbreitertes Dublett); $J_{\text{PCH}} = 14.9$ Hz, δ (Ph) = -7.8 ppm (Multiplett); Intensitätsverhältnis 6:10. $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): δ (PPh) = -39.5 ppm; δ (Me) = -67.4 ppm;

Intensitätsverhältnis 1:1.

$[\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NP}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	(366.6)	Ber.	C 45.86	H 4.40	N 3.82
		Gef.	C 45.78	H 4.94	N 3.62

Versuch 2 $\text{HN}(\text{Me}_2\text{PS})_2$ 14 als Nebenprodukt bei der Ammonolyse von $\text{Me}_2\text{P(S)Br}$ 13

In eine Lösung von 40.7g (235 mmol) $\text{Me}_2\text{P(S)Br}$ 13 in 250 ml CH_2Cl_2 wird NH_3 im Überschuß eingeleitet und das NH_4Br abfiltriert. Beim Versetzen mit Äther werden 23g $\text{Me}_2\text{P(S)NH}_2$ 10 abgetrennt (Lit.4). Das $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ -Filtrat wird eingengt und der teils kristallin, teils ölige Rückstand mit 30 ml Benzol bei RT gerührt. Dabei scheiden sich farblose Kristalle ab, die aufgrund der IR- und NMR-Spektren als 14 identifiziert werden. Ausbeute 2.4g (7%).

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{Me}) = -2.05$ ppm (Dublett, A-Teil eines $[\text{A}_6\text{X}]_2\text{Y}$ -Spinsystems, $J_{\text{PCH}} + J_{\text{PNPCH}} = 13.7$ Hz.

Versuch 3 Darstellung von $[\text{N}(\text{Me}_2\text{PCl})_2]\text{Cl}$ 3 (Lit.4,5) und $[\text{N}(\text{Me}_2\text{PNH}_2)_2]\text{Cl}$ 16b (Lit.4)

3.1g (18.6 mmol) Me_2PCl_3 und 1.0g (9.3 mmol) $\text{Me}_2\text{P(S)NH}_2$ 10 werden in 150 ml CHCl_3 suspendiert und unter Rühren langsam aufgeheizt. Die bereits bei RT einsetzende HCl-Entwicklung steigert sich stark beim Sieden. Nach 3 Stunden klart die Suspension auf. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das verbleibende Öl mit 50 ml C_6H_6 versetzt. Unter kräftigem Rühren scheiden sich beim Sieden nach wenigen Minuten farblose, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle ab, die abgefrittet und im Vakuum getrocknet werden.

Schmp. $158-160^\circ\text{C}$. Ausbeute 3g (43%).

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{Me}) = -2.67$ ppm (Dublett), $J_{\text{PCH}} = 13.8$ Hz;

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PMe}) = -60.0$ ppm

$[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{NP}_2]\text{Cl}$ (242.5)	Ber. C 19.81 H 4.98 N 5.78
	Gef. C 19.68 H 5.60 N 6.51

3g $[\text{N}(\text{Me}_2\text{PCl})_2]\text{Cl}$ 3 werden in 60 ml CH_2Cl_2 gelöst und gerührt. Bei 0°C wird langsam trockenes NH_3 -Gas im Überschuß eingeleitet. NH_4Cl wird abgetrennt und das Filtrat eingeeengt. Dabei fallen Kristalle von 16b aus.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{Me}) = -1.67$ ppm (Dublett), $J_{\text{PCH}} = 14.0$ Hz;

$^{31}\text{P-NMR}(\text{MeOH})$: $\delta(\text{PMe}) = -31.5$ ppm.

Versuch 4 Darstellung von $[\text{N}(\text{Me}_2\text{PNH}_2)_2]\text{Br}$ 16a

2.5g (4.7 mmol) $[\text{N}(\text{Me}_2\text{PBr})_2]\text{Br}$ 15 werden in 80 ml CH_2Cl_2 sus-

pendiert. Unter Rühren wird die Suspension zu einem Überschuß an fl. NH_3 in CH_2Cl_2 bei -50 bis -60°C zugetropft. Anschliessend wird ohne weitere Kühlung noch 5 Stdn. gerührt. NH_4Br wird abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Mit Et_2O verdünnt, fällt 16a als feines weißes Pulver aus. Schmp. $115-123^\circ\text{C}$. Ausbeute 0.3g (26%).

$[\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_3\text{P}_2]\text{Br}$	(248.0)	Ber.	C 19.36	H 6.50	N 16.94
		Gef.	C 19.65	H 6.36	N 16.51

Versuch 5 Darstellung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PCl}_2$ 17 (Lit. 16, 48)

2.9g (6.4 mmol) $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PNH}_2)_2]\text{Cl}$ 9a und 1.4g (6.4 mmol) PCl_5 werden in 1.3g (12.8 mmol) Et_3N und 170 ml Benzol suspendiert und bei RT gerührt. Nach 2 Tagen trennt man 1.7g 9a und 2.5g Et_3NHCl ab und engt das braungelbe Filtrat zum Öl ein (Rohausbeute 1.4g).

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(\text{PPh}) = -18.1$ ppm; $\delta(\text{PCl}) = -15.8$ ppm,

Intensitätsverhältnis 2:1

Versuch 6 Darstellung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})(\text{Me}_2\text{PN})\text{PCl}_2$ 18

Zu einer siedenden Suspension von 3.0g (9.1 mmol)

$[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PNH}_2)(\text{MePNH}_2)]\text{Cl}$ 12 in 170 ml Benzol wird unter Rühren eine Suspension von 1.9g (9.1 mmol) PCl_5 in 50 ml Benzol innerhalb von 2 Stunden getropft. Es entwickelt sich HCl und die Suspension klärt auf. Nach 24 Stunden wird wenig Niederschlag abgefrittet und das Filtrat stark eingeeengt, worauf ein farblo-
ses Öl zurückbleibt. Rohausbeute 3.1g (87%).

^1H -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(\text{Me}) = -1.68$ ppm (doppeltes Doppeldublett),

$J_{\text{PCH}} = 14.5$ Hz; $J_{\text{PNPCH}} = 2.3$ und 1.4 Hz; $\delta(\text{Ph}) = -7.3$ und -7.6 ppm

(Multiplett); $^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PMe}) = -34.3 \text{ ppm}$; $\delta(\text{PPh}) = -18.8 \text{ ppm}$; $\delta(\text{PCl}) = -15.8 \text{ ppm}$, Intensitätsverhältnis 1:1:1.

Versuch 7 Umsetzung von $[\text{N}(\text{Me}_2\text{PNH}_2)_2]\text{Cl}$ 16b mit PCl_5

a) Zu einer siedenden Suspension von 2.6g (12.8 mmol) 16b in 150 ml Benzol werden 2.7g (12.8 mmol) PCl_5 , in 150 ml Benzol suspendiert, gegeben. Dabei wird HCl frei. 1.4g 16b werden abgetrennt und die Restlösung eingeengt. Sie zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Signale (Dubletts) bei -1.71 und -2.28 ppm ($J_{\text{PCH}} = 11$ und 14 Hz). Auch eine Wiederholung in CH_3CN führt nach 3 Tagen nicht zur vollständigen Umsetzung; nach den NMR-Spektren entsteht ein komplexes Produktgemisch.

b) 0.98g (5 mmol) 16b und 1g (5 mmol) PCl_5 werden in 2g (20 mmol) Et_3N und 65 ml Benzol suspendiert und bei RT kräftig gerührt. Dabei wird die hellgelbe Suspension braun. 2.7g Et_3NHCl (Theorie 2.7g) werden abgetrennt. Das aus dem C_6H_6 -Filtrat resultierende ölige Konzentrat zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben vielen weniger intensiven Peaks bei -1.7 ppm ($J_{\text{PCH}} = 9.5 \text{ Hz}$) und -2.24 ppm ($J_{\text{PCH}} = 14.5 \text{ Hz}$) zwei Dubletts. Aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ oder $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ kann das Öl nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Versuch 8 Umsetzung von $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PNH}_2)_2]\text{Cl}$ 9a mit MePCl_2

Eine Lösung von 5.1g (44 mmol) Methylchlorphosphin in 100 ml Benzol wird innerhalb von 4 Stdn. in eine siedende und gerührte Suspension von 10.0g (22 mmol) 9a eingetropft. Es entwickelt sich Chlorwasserstoff und nach 42 Stdn. Rückflußkochen hat sich die Ausgangsverbindung bis auf eine leichte Trübung gelöst. Nach dem Eindampfen der filtrierte Lösung verbleiben 11.0g

eines blaßgelben Öls, das nach den NMR-Spektren ein Gemisch aus $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeCl}$ 23 und Methylcyclopolyphosphinen $(\text{CH}_3\text{P})_n$ darstellt:

$^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): Doppeltriplett $\delta = -2.04$ ppm, $J_{\text{PCH}} = 17.5$ Hz; $J_{\text{PNPCH}} = 2.0$ Hz (N_2PCH_3); 7.26 und -7.85 (Multipletts, C_6H_6); sehr breite Multiplettüberlagerung ≈ -1.5 ppm ($(\text{CH}_3\text{P})_n$, Vergleichswert (Lit.188) rund -1.5 ppm) Intensitätsverhältnis etwa 3:12:8:3.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = -16.6$ ppm (Ph_2P); -38.6 (MeClP); -18.5 (überlagerte Signale, $(\text{CH}_3\text{P})_n$, Vergleichswert (Lit.173) (CS_2) -21 ppm), Intensitätsverhältnis etwa 2:1:1 (Lit. 148).

Beim Aufnehmen des rohen 23 mit CH_2Cl_2 bleibt wenig gelbes unlösliches Produkt zurück. Es entspricht etwa einer Verbindung MePO_2 (vgl.Versuch 20).

MePO_2 Ber. C 15.39 H 3.84
(78.00) Gef. C 12.32 H 2.45

Versuch 9 Umsetzung von $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PNH}_2)(\text{Me}_2\text{PNH}_2)]\text{Cl}$ 12 mit MePCl_2

Zu einer gerührten und siedenden Suspension von 3g (9.1 mmol) 12 in 200 ml Benzol tropft man 2.1g (18.2 mmol) MePCl_2 , gelöst in 30 ml Benzol zu. Dabei wird Chlorwasserstoff frei. Nach 40 Stdn. wird die trübe Lösung filtriert und zur Trockene eingedampft. Das verbleibende Öl zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein Signal (Dublett) im Peakgebirge bei -1.89 ppm neben dem Signal (Multiplett) der Phenylprotonen bei -7.6 ppm und im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ein Signal bei -58.2 ppm. Diese NMR-Verschiebungen können nicht zugeordnet werden.

Versuch 10 Umsetzung von $[N(Ph_2PNH_2)_2]Cl$ 9a mit $PhPCl_2$

Zu einer siedenden Suspension von 10g (22,1 mmol) 9a in 250 ml Benzol tropft man innerhalb von 1,5 Stdn. eine Lösung von 7,9g (44,2 mmol) $PhPCl_2$ in 150 ml Benzol. Dabei wird HCl frei, die mit einem N_2 -Strom ausgetrieben wird. Nach 5 Tagen trennt man 8,1g (81%) 9a ab und engt das Filtrat ein. Das Konzentrat zeigt folgende ^{31}P -Verschiebungen: -18,8 ppm (= 9a), -34,5 ppm -162 ppm (= $PhPCl_2$).

$N(Ph_2PN)_2PPhCl$ ist nicht entstanden.

Versuch 11 Umsetzung von $[N(Ph_2PNH_2)_2]Cl$ 9a mit Ph_2PCl

In eine Suspension von 10g (22,1 mmol) 9a in 200 ml Benzol wird eine Lösung von 9,8g (44,2 mmol) Ph_2PCl in 100 ml Benzol innerhalb von 5 Stdn. eingetropft. Dabei wird wenig HCl frei. Nach 7 Tagen trennt man 2,7g (27%) 9a ab. Das Konzentrat des Filtrats enthält nach Aussage des Phosphorspektrums $[N(Ph_2PCl)_2]Cl$ (-43,0 ppm) und Ph_2PCl (-88,0 ppm). Die restlichen Signale bei -20,5 und -27,5 ppm entziehen sich der exakten Deutung. Aus CH_3CN können 2,5g NH_4Cl abgetrennt werden. Aus dem eingengten CH_3CN -Filtrat scheiden sich nach Versetzen mit C_6H_6/Et_2O 0,1g Kristalle ab, deren Phosphorverschiebung -18,7 ppm beträgt (Lit. 209: $(Ph_2PN)_3$: -14,3 $\pm$ 0,2 ppm). Im IR-Spektrum findet sich keine NH -Valenzschwingung. Die Analysenwerte liegen im Bereich eines Hexaphenylcyclotri(phosphazenen)-hydrochlorids.

$(Ph_2PN)_3 \cdot 1HCl$	(634,0)	Ber.	C 68,20	H 4,93	N 6,63
"	2HCl (670,5)		C 64,50	H 4,81	N 6,27
		Gef.	C 67,40	H 4,95	N 5,34

Versuch 12 Darstellung von $N(Ph_2PN)_2P(NH_2)_2$ 26 (Lit.111)

Auf 2.3g $N(Ph_2PN)_2PCl_2$ 17 in einem Bombenrohr wird soviel NH_3 aufkondensiert, daß eine Suspension entsteht. Nach 4 Tagen bei 20° im abgeschmolzenen Rohr läßt man das überschüssige NH_3 abdampfen und digeriert den kristallinen Rückstand mit heißem Benzol oder Acetonitril. Aus der Lösung kristallisiert 26 in feinen Nadeln vom Schmp. $194-196^{\circ}C$; Ausbeute 1.7g (80%).

1H -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(NH_2) = -2.9$ ppm (Vergleichswerte (Lit.76) ($CDCl_3$): -2.75 , (Me_2NCHO): -3.63 , (C_5H_5N): -4.34 ; (C_6H_5) = -7.4 - -7.8 ppm; Intensitätsverhältnis 1:3:2.

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): $\delta((H_2N)_2P) = -11.7$ ppm (Triplett, $J_{PNP} = 16.8$ Hz $\delta(Ph_2P) = -16.4$ ppm (Dublett); Intensitätsverhältnis 1:2.

$C_{24}H_{24}N_5P$	(475.4)	Ber.	C 60.62	H 5.09	N 14.73
		Gef.	C 58.92	H 5.11	N 14.21

Versuch 13 Umsetzung von $N(Ph_2PN)_2PCl_2$ 17 mit Me_2NH (Lit.74)

Zu 22.7g 17 in 17 ml Benzol werden im Bombenrohr 10 ml Me_2NH einkondensiert. Nach 12 Stdn. Erhitzen auf $80^{\circ}C$ kühlt man ab, läßt Me_2NH abdampfen und befreit das Reaktionsprodukt vom Benzol. Me_2NH_2Cl wird mit H_2O aus dem Rohprodukt ausgewaschen, der in H_2O unlösliche Teil im Vakuum getrocknet und vermessen. Die Signale sind den Verbindungen $N(Ph_2PN)_2P(NMe_2)_2$ 25 und $N(Ph_2PN)_2PNMe_2Cl$ 30 zuzuordnen. Aus $CHCl_3$ /Petroläther fallen farblose Kristalle von 25 aus. Schmp. $135-140^{\circ}C$ (Lit. $145^{\circ}C$). Ausbeute 18.4g (78%).

1H -NMR(CH_2Cl_2): 25 : $\delta(NMe) = -2.50$ ppm (Dublett), $J_{PNCH} = 11.8$ Hz (vgl. Lit.74); 30 : $\delta(NMe) = -2.71$ ppm (Dublett), $J_{PNCH} = 17.0$ Hz; 25,30 : $\delta(Ph) = -7.2$ und -7.8 ppm (Multipllett);

Intensitätsverhältnis 8.2 : 1.4 : 12.6 : 7.3;

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): δ (PNMe) = -21.8 ppm, δ (PPh) = -16.4 ppm
 δ (PNMeCl) = -27.5 ppm, δ (PPh) = -17.6 ppm,

Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 0.1 : 0.2.

Versuch 14 Darstellung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NMeCH}_2)_2$ 31

3.3g (6.4 mmol) $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PCl}_2$ 17 und 1.2g (12.8 mmol) $(\text{MeNHCH}_2)_2$ werden in 50 ml Benzol suspendiert und zum Sieden erhitzt. Nach 20 Stdn. werden 1.1g $(\text{MeNHCH}_2)_2 \cdot 2 \text{HCl}$ abgetrennt, die klare Lösung im Vakuum zur Trockene eingedampft und das zurückbleibende weiße Pulver aus CH_3CN umkristallisiert. Schmp. 162-164°C; Ausbeute 2.5g (76%).

^1H -NMR(CH_2Cl_2): δ (NMe) = -2.26 ppm (Dublett), $J_{\text{PNCH}} = 11.4 \text{ Hz}$;
 δ (NCH_2) = -3.10 ppm (Dublett), $J_{\text{PNCH}} = 10.4 \text{ Hz}$
 δ (Ph) = -7.3 und -7.9 ppm (Multiplett),

Intensitätsverhältnis 6 : 4 : 12 : 8,

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): δ (PPh) = -18.4 ppm, δ (PN_4) = -22.4 ppm,

Intensitätsverhältnis 2:1.

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_5\text{P}_3$	(529.5)	Ber.	C 63.49	H 5.71	N 13.22
			C 64.03	H 5.83	N 12.94

Versuch 15 Umsetzung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PCl}_2$ 17 mit $(\text{MeNH})_2\text{CO}$

2.2g (4.2 mmol) 17 und 1.1g (12.6 mmol) $(\text{MeNH})_2\text{CO}$ werden in 100 ml Benzol suspendiert und zum Sieden erhitzt. Nach 24 Stdn. wird die trübe Lösung heiß filtriert. Im Filtrat scheidet sich wenig $(\text{MeNH})_2\text{CO}$ ab. Die Mutterlauge enthält aufgrund der NMR-Spektren 17 und $(\text{MeNH})_2\text{CO}$.

Ein 1.9 mmol Ansatz in Toluol und Et_3N (3.8 mmol) führt auch

nach 22 Std. Sieden nicht zum Ziel. Beim Aufarbeiten werden 17 und $(\text{MeNH})_2\text{CO}$ aufgrund der IR- und NMR-Spektren identifiziert.

Versuch 16 Umsetzung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})(\text{Me}_2\text{PN})\text{PCl}_2$ 18 mit NH_3

3.1g rohes 18 werden in 70 ml CH_2Cl_2 gelöst und langsam unter Rühren bei Eiskühlung NH_3 -Gas im Überschuß eingeleitet. Dabei trübt sich die Lösung. Nach dem Ausreagieren destilliert man das CH_2Cl_2 ab. Aus dem verbleibenden Konzentrat können mit CH_3CN versetzt 0.4g NH_4Cl abgetrennt werden.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{Me}) = -1.53$ ppm (doppeltes Doppeldoublett), $J_{\text{PCH}} = 14.4$ Hz; $J_{\text{PNPCH}} = 1.9$ und 1.7 Hz; $\delta(\text{NH}) = 4.50$ ppm (verbreitertes Singulett); $\delta(\text{Ph}) = -7.4$ und -7.8 ppm (Multi-plett); Intensitätsverhältnis 7.8 : 2.2 : 13.1.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PMe}) = -32.4$ ppm, $\delta(\text{PPh})$ und $\delta(\text{PNH}_4) = -16.4$ ppm; Intensitätsverhältnis 1:2. Es entsteht die Diamino-verbinding $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})(\text{Me}_2\text{PN})\text{P}(\text{NH}_2)_2$ 33a, die aber nicht kristallin erhalten wird.

Versuch 17 Umsetzung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})(\text{Me}_2\text{PN})\text{PCl}_2$ 18 mit MeNH_2

Eine Lösung von 3.8g rohem 18 in 50 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -10°C langsam in eine gerührte Lösung von 10 ml MeNH_2 in 50 ml CH_2Cl_2 . Anschließend läßt man den Ansatz unter langsamen Erwärmen auf RT ausreagieren. MeNH_5Cl wird abgetrennt, das Filtrat vom CH_2Cl_2 befreit und das verbleibende Öl (Rohausbeute 4.2g) vermessen.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{Me}) = -1.45$ ppm (Dublett), $J_{\text{PCH}} = 14.0$ Hz;
 $\delta(\text{NHMe}) = -2.40$ ppm (Dublett), $J_{\text{PNCH}} = 13.0$ Hz
 $\delta(\text{Ph}) = -7.3$ und -7.9 ppm (Multiplett).

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PMe}) = -29.3$ ppm; $\delta(\text{PPh}) = -15.4$ ppm;
 $\delta(\text{PNHMe}) = -16.4$ ppm, Intensitätsverhältnis 1:1:1.

Es entsteht $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})(\text{Me}_2\text{PN})\text{P}(\text{NHMe})_2$ 33b, das nicht kristallin erhalten wird.

Versuch 18 Umsetzung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})(\text{Me}_2\text{PN})\text{PCl}_2$ 18 mit Me_2NH

In eine Lösung von 5g rohem 18 in 200 ml CH_2Cl_2 wird unter Rühren bei 0°C ein Überschuß Me_2NH -Gas innerhalb von 2 1/2 Stdn. eingeleitet und 3 Tage bei RT stehengelassen. 2.8g $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ werden abgetrennt und das Filtrat stark eingeeengt. Das verbleibende ölige, kristalline Konzentrat wird mit 100 ml H_2O dest. bei RT gerührt, um noch restliches $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ herauszuwaschen. Der in H_2O unlösliche ölige Teil wird im Vakuum getrocknet und vermessen.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PMe}) = -1.45$ ppm (Doppeltriplett), $J_{\text{PCH}} = -14.3$ Hz, $J_{\text{PNPCH}} = 1.4$ Hz; $\delta(\text{NMe}) = -2.46$ ppm (Dublett), $J_{\text{PNCH}} = -12.0$ Hz; $\delta(\text{Ph}) = -7.3$ und -7.8 ppm (Multiplett);

Intensitätsverhältnis der PMe- zu den NMe-Protonen 1:2.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PMe}) = -28.9$ ppm, $\delta(\text{PNMe}) = -21.6$ ppm,
 $\delta(\text{PPh}) = -15.4$ ppm, Intensitätsverhältnis 1:1:1.5.

Es entsteht $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})(\text{Me}_2\text{PN})\text{P}(\text{NMe}_2)_2$ 33c, das aber nicht kristallin erhalten wird.

Versuch 19 Umsetzung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})(\text{Me}_2\text{PN})\text{PCl}_2$ 18 mit $(\text{MeNHCH}_2)_2$

In eine gerührte Suspension von 3.0g (7.7 mmol) 18 mit 100 ml CH_2Cl_2 wird bei RT eine Lösung von 3.5g (5x7.7 mmol) $(\text{MeNHCH}_2)_2$ in

40 ml CH_2Cl_2 eingetropft. Nach 2 Tagen werden 3g NN'-Dimethylenhydrochlorid abfiltriert. Das Filtrat wird stark eingengt, worauf 5.4g öliges rotes Rohprodukt anfallen. Es entsteht $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})(\text{Me}_2\text{PN})\text{P}(\text{MeNGH}_2)_2$ 32. Aus CH_3CN , C_6H_6 oder $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ kann es nicht zur Kristallisation gebracht werden.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PMe}) = -1.56$ ppm (Doppeltriplett), $J_{\text{PCH}} = 14.0$ Hz, $J_{\text{PNPCH}} = 1.3$ Hz; $\delta(\text{NMe}) = -2.34$ ppm (Dublett), $J_{\text{PNCH}} = 11.6$ Hz, $\delta(\text{NCH}_2) = -3.10$ ppm (Dublett), $J_{\text{PNCH}} = 10.7$ Hz; $\delta(\text{Ph}) = -7.6$ ppm (Multipllett), Intensitätsverhältnis 6:6:4:10.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PMe}) = -35.1$ ppm; $\delta(\text{PNMe}) = -20.7$ ppm; $\delta(\text{PPh}) = -18.6$ ppm; Intensitätsverhältnis 1:1:1.

Versuch 20 Umsetzung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeH}$ 22c mit CCl_4

Die Lösung von 1.7g 22c wird mit CCl_4 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein öliges Rückstand, der aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 1.2g (65%) farblose Kristalle vom Schmp. $220-222^\circ\text{C}$ liefert. Es entsteht $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeCl}$ 23 (vgl. Versuch 8, Lit.86).

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta = -1.97$ ppm (Doppeltriplett, $J_{\text{PCH}} = 17.4$ Hz, $J_{\text{PNPCH}} = 2.0$ Hz, CH_3); -7.25 und -7.85 (C_6H_5); Intensitätsverhältnis 3:20.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta = -15.3$ ppm (Ph_2P); -38.4 (MeClP); Intensitätsverhältnis 2:1.

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{ClN}_3\text{P}_3$	(493.9)	Ber.	C 60.78	H 4.69	N 8.51
		Gef.	C 60.00	H 5.07	N 8.62

Versuch 21 Umsetzung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PHMe}$ 22c mit BrCCl_3

Zu einer Lösung von 2.0g (4.3 mmol) 22c in 40 ml CHCl_3 werden

1.4g (8.7 mmol) BrCCl_3 gegeben und zum Sieden erhitzt. Nach 2 Std. wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, das verbleibende Öl mit CH_2Cl_2 aufgenommen und vermessen.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{Me}) = -2.28$ ppm (Doppeltriplett), $J_{\text{PCH}} = 19.7$ Hz; $J_{\text{PNPCH}} = 2.1$ Hz; $\delta(\text{Ph}) = -7.4$ und -7.8 ppm, Intensitätsverhältnis 3.6 : 13.6 : 8.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: -19.1 , -22.3 , -27.2 und -38.7 ppm,

Intensitätsverhältnis 2 : 2 : 1 : 1. In reiner Form wird $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeBr}$ 34 in Versuch 23 erhalten.

Versuch 22 Umsetzung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeH}$ 22c mit Br_2

Zu einer gerührten Lösung von 2.0g (4.3 mmol) 22c in 40 ml CH_2Cl_2 tropft man eine Lösung von 0.7g (4.3 mmol) Brom in CH_2Cl_2 ein und rührt die braune Lösung noch 1 Stde. bei RT. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und das verbleibende Öl mit wenig Äther verdünnt, worauf sich gelbe Kristalle von $[\text{HN}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeBr}]\text{Br}$ 35 ausscheiden.

Schmp. $198-202^\circ\text{C}$. Ausbeute 1.4g (52%).

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{Me}) = -2.40$ ppm (Doppeltriplett), $J_{\text{PCH}} = 17.6$ Hz, $J_{\text{PNPCH}} = 2.0$ Hz; $\delta(\text{Ph}) = -7.5$ und -7.9 ppm (Multi-plett), Intensitätsverhältnis 3 : 12 : 8.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PPh}) = -22.9$ ppm; $\delta(\text{PMe}) = -38.4$ ppm, Intensitätsverhältnis 2:1.

$[\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{BrN}_3\text{P}_3]\text{Br}$ (619,2)	Ber.	C 48.46	H 3.90	N 6.78
	Gef.	C 48.91	H 4.15	N 6.79

Versuch 23 Darstellung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeBr}$ 34

Zu einer Lösung von 0.6g $[\text{HN}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeBr}]\text{Br}$ 35 in 40 ml CH_2Cl_2 werden 0.5g Et_3N gegeben. Dabei wird die gelbe Lösung sofort

farblos. Nach 15 minütigem Rühren bei RT engt man die Lösung ein, frittet feinkristallines Et_3NHBr ab und vermischt das Filtrat.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 36 $\delta(\text{Me}) = -1.40$ ppm (verbreitertes Dublett), $J_{\text{PCH}} = 15$ Hz, 34: $\delta(\text{Me}) = -2.03$ ppm (Doppeltriplett). $J_{\text{PCH}} = 17.0$ Hz, $J_{\text{PNPCH}} = 2.0$ Hz; 34, 36: $\delta(\text{Ph}) = -7.3$ und 7.6 ppm (Multiplet), Intensitätsverhältnis $0.7 : 2.1 : 13 : 8$.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 34: $\delta(\text{PPh}) = -14.9$ ppm, $\delta(\text{PMe}) = -38.3$ ppm, 36: $\delta(\text{PPh}) = -14.1$ ppm, $\delta(\text{PMe}) = -20.0$ ppm, Intensitätsverhältnis $2 : 1 : 0.6 : 0.3$. Neben dem Hauptprodukt 34 entsteht durch Hydrolyse $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMe}]_2\text{O}$ 36 (vgl. Versuche 30, 31).

Versuch 24 Darstellung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeNH}_2$ 37a

In eine Lösung von 0.6g 2-Chlor-2-methyl-4.4.6.6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen) 23 (Lit. 208) in 30 ml CH_2Cl_2 wird langsam trockenes NH_3 bis zur Sättigung eingeleitet. Sie trübt sich dabei ein, wird dann filtriert und eingedampft. Der verbleibende ölige Rückstand ergibt nach Umkristallisieren aus CH_3CN 0.3g (54%) 37a in farblosen Nadeln vom Schmp. $180-182^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{Me}) = -1.53$ ppm (Doppeltriplett), $J_{\text{PCH}} = 15.9$ Hz, $J_{\text{PNPCH}} = 1.2$ Hz; $\delta(\text{NH}) = -2.75$ ppm (verbreitertes Singulett), $\delta(\text{Ph}) = -7.4$ und -7.8 ppm (Multiplet), Intensitätsverhältnis $3 : 2 : 12 : 8$,

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PPh}) = -13.9$ ppm, $\delta(\text{PMe}) = -21.8$ ppm, Intensitätsverhältnis $2 : 1$.

$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{P}_3$ (474.4)	Ber. C 63.27 H 5.31 N 11.81
	Gef. C 63.32 H 6.11 N 11.56

Versuch 25 Darstellung von $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeNHMe}$ 37b

Rohes $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeCl}$ 23 (aus Versuch 9) wird in 70 ml CH_2Cl_2 gelöst und innerhalb von 1.5 Stdn. in eine gerührte und auf -10°C gekühlte Lösung von 15 ml MeNH_2 in 50 ml CH_2Cl_2 zuge-
tropft. Man läßt über Nacht bei 0°C ausreagieren. 2.4g MeNH_3Cl werden abgetrennt und das Filtrat eingeeengt, worauf ein Öl zu-
rückbleibt, aus dem sich, mit CH_3CN versetzt, 37b in farblosen,
rautenförmigen Kristallen abscheidet. Schmp. $188-191^\circ\text{C}$. Aus-
beute 2.5g (23% bezogen auf das eingesetzte $[N(\text{Ph}_2\text{PNH}_2)_2]\text{Cl}$).

$^1\text{H-NMR}(\text{CHCl}_3)$: $\delta(\text{PMe}) = -1.56$ ppm (Doppeltriplett), $J_{\text{PCH}} =$
16.1 Hz, $J_{\text{PNPCH}} = 1.1$ Hz; $\delta(\text{NMe}) = -2.34$ ppm (Dublett), J_{PNCH}
= 14.5 Hz, $\delta(\text{Ph}) = -7.3$ und -7.8 ppm (Multiplett), Intensi-
tätsverhältnis 3 : 3 : 12 : 8.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CHCl}_3)$: $\delta(\text{PPh}) = -16.0$ ppm; $\delta(\text{PMe}) = -23.5$ ppm,
Intensitätsverhältnis 2 : 1.

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{P}_3$ (488,5)	Ber. C 63.92 H 5.57 N 11.47
	Gef. C 63.56 H 5.52 N 11.39

Versuch 26 Darstellung von $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeNMe}_2$ 37c

2.75g rohes $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeCl}$ 23 (aus Versuch 9) werden in 100 ml
 CH_2Cl_2 gelöst. In diese Lösung wird bei 0°C Me_2NH -Gas im Über-
schuß eingeleitet. Nach dem Abreagieren wird das Lösungsmittel
abgezogen, aus dem verbleibenden farblosen Öl $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ mit H_2O
herausgewaschen und der in H_2O unlösliche Teil getrocknet. Mit
wenig CH_2Cl_2 aufgenommen, scheiden sich farblose Kristalle aus.
Schmp. $100-105^\circ\text{C}$. Ausbeute 1.7g (59%)

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PMe}) = -1.51$ ppm (Doppeltriplett), $J_{\text{PCH}} =$
15.6 Hz, $J_{\text{PNPCH}} = 1.3$ Hz; $\delta(\text{NMe}) = -2.45$ ppm (Dublett), $J_{\text{PNCH}} =$
12.7 Hz; $\delta(\text{Ph}) = -7.3$ und -7.8 ppm (Multiplett, Intensitätsver-

hältnis 3:6:12:8.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PPh}) = -14.1 \text{ ppm}$, $\delta(\text{PMe}) = -28.2 \text{ ppm}$,

Intensitätsverhältnis 2:1.

$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{P}_3$ (502.5)	Ber. C 64.54 H 5.82 N 11.15
	Gef. C 63.5 H 5.81 N 10.9

Versuch 27 Umsetzung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeCl}$ 23 mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$

Eine Lösung von 1.5g (3 mmol) rohem 23 und 0.5g (2.4 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ in 100 ml C_6H_6 wird 12 Std. zum Sieden erhitzt. Das nach Abdestillieren des Benzols verbleibende Öl enthält unverändertes 23.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{MeSi}) = -0.08 \text{ ppm}$ (Singulett), $\delta(\text{MeP}) = -2.06 \text{ ppm}$ (Doppeltriplett), $J_{\text{PCH}} = 17.5 \text{ Hz}$, $\delta(\text{Ph}) = -7.3$ und -7.8 ppm

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PPh}) = -15.6 \text{ ppm}$, $\delta(\text{PMe}) = -39.0 \text{ ppm}$,

Intensitätsverhältnis 2:1.

Versuch 28 Umsetzung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PHMe}$ 22c und

$\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeNHMe}$ 37b mit CCl_4

0.76g (1.6 mmol) 22c und 0.8g (1.6 mmol) 37b werden in 50 ml CHCl_3 und 5 ml CCl_4 suspendiert und zum Sieden erhitzt. Dabei klärt die Suspension auf. Nach 2.5 Std. wird die nun farblose und klare Lösung eingeeengt und vermessen.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 37b: $\delta(\text{PMe}) = -1.55 \text{ ppm}$ (Doppeltriplett), $J_{\text{PCH}} = 15.0 \text{ Hz}$, $J_{\text{PNPCH}} = 1.0 \text{ Hz}$, $\delta(\text{NMe}) = -2.33 \text{ ppm}$ (Dublett), $J_{\text{PNCH}} = 13.8 \text{ Hz}$; 23: $\delta(\text{Me}) = -1.80 \text{ ppm}$ (Doppeltriplett), $J_{\text{PCH}} = 15.2 \text{ Hz}$, $J_{\text{PNPCH}} = 2.0 \text{ Hz}$. 23 und 37b: $\delta(\text{Ph}) = -7.3$ und -7.6 ppm (Multiplett).

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 23 und 37b: $\delta(\text{PPh}) = -15.3 \text{ ppm}$; 37b: $\delta(\text{PMeNMe})$

= -24.0 ppm; 23: δ (PMeCl) = -38.6 ppm,

Intensitätsverhältnis 4:1:1. Aufgrund der NMR-Werte wird 37b unverändert zurückgewonnen. 22c setzt sich mit CCl_4 zu $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeCl}$ 23 um. Unter diesen Bedingungen bildet sich kein verbrückter Bicyclus $(\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMe})_2\text{NMe}$.

Versuch 29 Thermolyse von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeNH}_2$ 37a

a) 0.6g 37a werden bei 1.5 Torr im Ölbad schnell aufgeheizt, 15 Min. auf 195-216°C gehalten und die nun farblose Schmelze langsam abgekühlt. Aufgrund der ^1H - und ^{31}P -NMR-Verschiebungen wird 37a zurückgewonnen (vgl. Versuch 24).

^1H -NMR(CH_2Cl_2): δ (Me) = -1.53 ppm (Doppeltriplett), J_{PCH} = 16 Hz und J_{PNPCH} = 1.2 Hz; δ (NH) = -2.81 ppm (verbreitertes Singulett); δ (Ph) = -7.3 und -7.8 ppm (Multipllett),

Intensitätsverhältnis 3:2:12:8.

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): δ (PMe) = -21.9 ppm, δ (PPh) = -14.2 ppm,

Intensitätsverhältnis 1:2.

b) 0.1g 37a werden im Sandbad während 30 Min. auf etwa 300-360°C gehalten. Unter Gasentwicklung bleibt eine braune Flüssigkeit zurück, die beim Abkühlen zu einer glasigen Masse erstarrt und in CH_2Cl_2 gelöst und vermessen wird.

^1H -NMR(CH_2Cl_2): δ (Me) = -1.55 ppm (verbreitertes Dublett), J_{PCH} = 16 Hz; δ (NH) = -2.75 ppm (verbreitertes Singulett), δ (Ph) = -7.3 und -7.8 ppm (Multipllett), Intensitätsverhältnis 3:2:12:8.

Aufgrund der NMR-Verschiebungen bleibt 37a zurück.

Versuch 30 Darstellung von $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMe}]_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ 40

0.6g $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMe}$ 22c werden mit 13 ml CCl_4 und 4 ml H_2O versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach 2 Stdn. wird die trübe gelbe

Lösung im Vakuum zur Trockene eingedampft und der ölige Schaum vermessen. Mit CCl_4 versetzt scheidet sich 40 als farblores Pulver ab. Schmp. $214-216^\circ\text{C}$, Ausbeute 0.1g (17%).

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{Me}) = -1.45$ ppm (A-Teil eines $[\text{A}_3\text{X}]_2$ -Spinsystems, $J_{\text{PCH}} + J_{\text{POPCH}} = 17.5$ Hz, weiter triplettiert $J_{\text{PNPCH}} = 1.4$ Hz); $\delta(\text{Ph}) = -7.6$ ppm (Multipllett).

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PPh}) = -15.7$ ppm; $\delta(\text{PMe}) = -22.4$ ppm, Intensitätsverhältnis 2:1.

$[\text{C}_{50}\text{H}_{47}\text{N}_6\text{OP}_6]\text{Cl}$ (969.3)	Ber. C 61.92 H 4.88 N 8.67
	Gef. C 62.65 H 4.84 N 8.67

Versuch 31 Darstellung von $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMe}]_2\text{O}$ 36

1.5g $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeH}$ 22c werden in 50 ml CCl_4 und 3 ml Et_2NH suspendiert und zum Sieden erhitzt. Nach 3 Stdn. wird $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ abgetrennt und das tiefrote Filtrat eingedampft. Das verbleibende Öl ergibt aus CH_2Cl_2 ein rötliches Pulver. Nochmals mit CH_2Cl_2 aufgenommen, fällt beim Abdampfen 36 in großen farblosen, rautenförmigen Kristallen an. Schmp. $230-231^\circ\text{C}$, Ausbeute 0.5g (34%)

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{Me}) = -1.34$ ppm (A-Teil eines $[\text{A}_3\text{X}]_2$ -Spinsystems, aus dem sich näherungsweise entnehmen läßt $J_{\text{PCH}} + J_{\text{POPCH}} = 17.0$ Hz (Lit.150), weiter triplettiert $J_{\text{PNPCH}} = 1.5$ Hz); $\delta(\text{Ph}) = -7.3$ und -7.9 ppm (Multipllett), Intensitätsverhältnis 6:24:16.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PPh}) = -14.5$ ppm; $\delta(\text{PMe}) = -20.4$ ppm, Intensitätsverhältnis 2:1.

$\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{P}_6\text{O}$ (932.8)	Ber. C 64.38 H 4.97 N 9.01
	Gef. C 64.17 H 4.85 N 8.97

Versuch 32 Umsetzung von $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeCl}$ 23 mit NaOMe/MeOH

Zu einer CH_2Cl_2 -Lösung von 3g rohem 23 (nach Versuch 8) werden 10 ml einer 28% NaOMe/MeOH -Lösung gegeben. Nach 2 Tagen Rühren wird eingeeengt und das Öl vermessen. Es kann weder aus MeOH noch aus C_6H_6 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$, MeCN oder EtOH zur Kristallisation gebracht werden. Es entsteht $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeOMe}$ 42.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{Me}) = -1.53$ ppm (Doppeltriplett), $J_{\text{PCH}} = 17.2$ Hz, $J_{\text{PNPCH}} = 1.2$ Hz; $\delta(\text{POMe}) = -3.2$ ppm (Dublett), $J_{\text{POCH}} = 13.2$ Hz; $\delta(\text{Ph}) = -7.2$ und -7.8 ppm (Multipllett).

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PPh}) = -15.1$ ppm, $\delta(\text{PMe}) = -29.2$ ppm,

Intensitätsverhältnis 2:1.

Versuch 33 Umsetzung von $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PHMe}$ 22c mit CCl_4/MeOH

0.4g 22c werden in 30 ml MeOH und 5 ml CCl_4 zum Sieden erhitzt. Dabei klärt die Suspension auf. Nach 2 Stdn. wird das Lösungsmittel abgedampft und das Öl vermessen.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PMe}) = -1.57$ ppm (Doppeltriplett), $J_{\text{PCH}} = 17$ Hz, $J_{\text{PNPCH}} = 1$ Hz; $\delta(\text{OMe}) = -3.2$ ppm (Dublett), $J_{\text{POCH}} = 13$ Hz und $(-3.4$ ppm (Dublett), $J_{\text{POCH}} = 13.3$ Hz), $\delta(\text{Ph}) = -7.3$ und -7.9 ppm (Multipllett). Intensitätsverhältnis 2.5:1.6:(0.9):20.0.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PPh}) = -14.9$ ppm, $\delta(\text{PMe}) = -29.2$ ppm,

Intensitätsverhältnis 2:1. Es entsteht $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeOMe}$ 42.

Versuch 34 Umsetzung von $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeCl}$ 23 mit MeOH bei RT

1.9g rohes 23 (nach Versuch 20) werden mit 10 ml CH_2Cl_2 und 60 ml MeOH versetzt und bei RT gerührt. Nach 24 Stdn. wird das Lösungsmittel abgedampft. Es verbleibt ein Öl, das aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ $[\text{HN}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeOMe}]\text{Cl}$ 44 in farblosen Kristallen ergibt. Schmp. $230-240^\circ\text{C}$, Ausbeute 1.1g (65%).

$[C_{26}H_{27}N_3OP_3]Cl$	(525.9)	Ber.	C 59.37	H 5.17	N 7.99
		Gef.	C 61.82	H 4.79	N 8.19
42 zum Vergleich			C 63.80	H 5.35	N 8.59

Im IR-Spektrum zeigen sich die NH-Banden bei 3200 und 2660 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PMe}) = -1.96$ ppm (verbreitertes Dublett),
 $J_{\text{PCH}} = 17.5$ Hz und $J_{\text{PNPCH}} = 0.8$ Hz; $\delta(\text{OMe}) = -3.43$ ppm (Dublett),
 $J_{\text{POCH}} = 13.5$ Hz, $\delta(\text{Ph}) = -7.4$ und -7.9 ppm (Multiplett),
 Intensitätsverhältnis 3:3:12:8.

$$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2): \delta(\text{PPh}) = -20.6 \text{ ppm}; \delta(\text{POMe}) = -32.0 \text{ ppm}$$

(MeOH) :	-21.0	-31.5
----------	-------	-------

Intensitätsverhältnis 2:1.

Versuch 35 Zersetzung von $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeOMe} \cdot \text{HCl}$ 44

0.1g 44 werden im NMR-Rohr in CH_2Cl_2 zum Teil gelöst und mit 0.1 ml MeJ versetzt. Nach 2 Tagen stehen bei RT klar die Lösung auf. Im ^1H -NMR-Spektrum tritt ein neues Signal auf, das in seiner Intensität zunimmt ($\delta(\text{PMe}) = -1.55 \text{ ppm}$ (Dublett), $J_{\text{PCH}} = 16.5 \text{ Hz}$). Die Signale der PMe- und POME-Protonen von 44 bei -1.97 ppm (Dublett) und -3.42 ppm (Dublett) nehmen dagegen ab. Nach 45 Tagen wird eingedampft, wieder aufgenommen und vermessen.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{Me}) = -1.4$ ppm (verbreitertes Dublett), $J_{\text{PCH}} = 17$ Hz; $\delta(\text{Ph}) = -7.4$ und -7.8 ppm (Multipllett), Intensitätsverhältnis 3:13.6:8. Die $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen sind der Verbindung $\text{HN}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeO}$ **39** zuzuordnen (Lit.210).

Versuche 36, 37 Protonierung von $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NMe}_2)_2$ 25 mit HCl

2.0g (3.7 mmol) 25 (lt. ^1H -NMR-Spektrum ohne $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$) werden in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst. Die Lösung wird bei 0°C mit HCl -Gas gesät-

tigt und trübt sich dabei ein. Sie wird filtriert, eingeeengt und mit Benzol versetzt. Dabei scheidet sich das restliche $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ zusammen mit einem Teil des Cyclotri(phosphazen)-hydrochlorids ab. Die Restlösung ist frei von $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$, wird eingedampft, aufgenommen und vermessen.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{NMe}) = -2.51$ ppm (Dublett), $J_{\text{PNCH}} = 11.9$ Hz
 $\delta(\text{Ph}) = -7.6$ und -7.9 ppm (Multiplett),
Intensitätsverhältnis 12:12:8.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PPh}) = -22.2$ ppm, $\delta(\text{PNMe}) = -18.0$ ppm,
Intensitätsverhältnis 2:1.

In einer Wiederholung wird der Ansatz zum Sieden erhitzt. Nach 2 Tagen wird die nun trübe Lösung zur Trockene eingeeengt und der teils ölige, teils feste Rückstand mit Benzol gerührt, worauf wenig $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ ausfällt und abgetrennt werden kann. Die Restlösung wird eingedampft und vermessen.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{NMe}) = -2.6$ ppm (Dublett), $J_{\text{PNCH}} = 11.5$ Hz;
 $\delta(\text{Ph}) = -7.4$ und -7.9 ppm (Multiplett).

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PPh}) = -22.7$ ppm, $\delta(\text{PNMe}) = -18.4$ ppm,
Intensitätsverhältnis 2:1. Es entsteht $[\text{HN}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NMe}_2)_2]\text{Cl}$ 45.

Versuch 38 Deprotonierung von $[\text{HN}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NMe}_2)_2]\text{Cl}$ 45 mit NH_3

Das Konzentrat der Restlösung aus Versuch 37 wird mit 50 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und bei 0°C mit NH_3 gesättigt. Dabei trübt sich die Lösung. Sie wird filtriert, eingeeengt und vermessen.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{NMe}) = -2.47$ ppm (Dublett), $J_{\text{PNCH}} = 11.35$ Hz;
 $\delta(\text{Ph}) = -7.3$ und -7.9 ppm (Multiplett),
Intensitätsverhältnis 8:12:12.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PPh}) = -16.4$ ppm, $\delta(\text{PNMe}) = -21.5$ ppm,
Intensitätsverhältnis 2:1.

$N(Ph_2PN)_2P(NMe_2)_2$ 25 wird freigesetzt (vgl. Versuch 13).

Versuch 39 Umsetzung von $N(Ph_2PN)_2P(NMe_2)_2$ 25 mit Brom

Zu einer gerührten Lösung von 3.0g (5.6 mmol) 25 in 50 ml CH_2Cl_2 tropft man eine Lösung von 1.6g Brom (20.0 mmol) in 70 ml CH_2Cl_2 . Nach einem Tag wird etwas Me_2NH_2Br abgefrittet und das Filtrat auf die Hälfte eingeeengt. Dabei fällt ein roter Niederschlag aus, der abgetrennt und vermessen wird. Schmp. $132-135^\circ C$, Ausbeute 1.0g (23%).

1H -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(NMe) = -2.61$ ppm (Dublett), $J_{PNCH} = 11.9$ Hz, $\delta(Ph) = -7.5$ ppm (Multipllett), Intensitätsverhältnis 12:12:8.

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(PPh) = -23.0$ ppm, $\delta(PNMe) = -17.3$ ppm,

Intensitätsverhältnis 2:1.

$[C_{28}H_{33}N_5P_3]Br_3$ (772.2)	Ber.	C 43.52	H 4.30	N 9.06
	Gef.	C 43.27	H 4.57	N 9.22

Es entsteht $[HN(Ph_2PN)_2P(NMe_2)_2]Br_3$ 46.

Versuch 40 Deprotonierung von $[HN(Ph_2PN)_2P(NMe_2)_2]Br_3$ 46 mit NH_3

0.5g 46 werden in CH_2Cl_2 gelöst und in die Lösung bei $0^\circ C$ langsam NH_3 eingeleitet. Dabei trübt sich die hellgelbe Lösung. Der Niederschlag (NH_4Br) wird abgetrennt und das Filtrat eingeeengt und vermessen.

1H -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(NMe) = -2.47$ ppm (Dublett), $J_{PNCH} = 11.8$ Hz, $\delta(Ph) = -7.3$ und -7.8 ppm (Multipllett),

Intensitätsverhältnis 3:3:2.

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(PPh) = -16.6$ ppm, $\delta(PNMe) = -22.1$ ppm,

Intensitätsverhältnis 2:1. $N(Ph_2PN)_2P(NMe_2)_2$ 25 wird freigesetzt (vgl. Versuch 13).

Versuche 41, 42 Protonierung von $N(Ph_2PN)_2P(NH_2)_2$ 26 mit HCl

Zu einer Lösung von 1.0g (2.1 mmol) 26 werden in 10 Min. unter Rühren bei RT 19.5 ml einer 0.1 n HCl/ CH_2Cl_2 -Lösung getropft. Nach 30 Min. wird die klare Lösung eingeeengt und das Öl vermessen.

1H -NMR(CH_2Cl_2): δ (NH) = -4.8 ppm (verbreitertes Singulett), δ (Ph) = -7.3 und -7.4 ppm (Multiplett).

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): δ (PPh) = -20.8 ppm, δ (PNH) = -8.55 ppm,

Intensitätsverhältnis 2:1. Aus CH_2Cl_2/Et_2O fällt 47 in farblosen Kristallen an. Schmp. 185-190°C, Ausbeute 0.5g (32%).

$C_{24}H_{24}N_5P_3$	1 HCl (511.9)	Ber. C	56.30	H	4.92	N	13.68
	1.5 HCl (530.2)	C	54.42	H	4.85	N	13.22 <u>47</u>
	2 HCl (548.3)	C	52.55	H	4.78	N	12.77
		Gef. C	54.30	H	5.33	N	13.11

In einer Wiederholung wird der Ansatz 2 Tage zum Sieden erhitzt. Dabei trübt sich die Lösung. Sie wird abgefrittet, eingeeengt und vermessen.

1H -NMR(CH_2Cl_2): δ (NH) = -4.93 ppm (verbreitertes Singulett), δ (Ph) = -7.3 und -7.9 ppm (Multiplett).

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): δ (PPh) = -19.8 ppm, δ (PNH) = -9.05 ppm,

Intensitätsverhältnis 2:1. Es entsteht das Hydrochlorid 47.

Versuch 43 Deprotonierung von $N(Ph_2PN)_2P(NH_2)_2$ 1.5 HCl 47 mit NH_3

Das Konzentrat des Filtrats aus Versuch 41 oder 42 wird mit CH_2Cl_2 aufgenommen, gerührt und bei RT mit NH_3 gesättigt. Dabei trübt sich die Lösung. Sie wird zur Trockene eingeeengt und vermessen.

1H -NMR(CH_2Cl_2): δ (NH) = -3.52 ppm (verbreitertes Singulett),

δ (Ph) = -7.3 und -7.8 ppm (Multiplett), Intensitätsverhältnis 2:12:8.

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): δ (PPh) = -19.8 ppm, δ (PNH) = -9.05 ppm, Intensitätsverhältnis 2:12:8.

$N(Ph_2PN)_2P(NH_2)_2$ 26 wird freigesetzt (vgl. Versuch 12).

Versuch 44 Umsetzung von $N(Ph_2PN)_2P(NH_2)_2$ 26 mit Brom

Eine gerührte Lösung von 1.0g 26 in 30 ml CH_2Cl_2 wird bei RT tropfweise mit einer Lösung von 2 ml Br_2 in 50 ml CH_2Cl_2 versetzt und nach 48 Stdn. im Vakuum eingedampft. Dabei bleibt ein rotes Öl zurück, das weder aus Benzol noch aus Acetonitril zur Kristallisation gebracht werden kann.

1H -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(NH) = -4.27$ ppm (verbreitertes Singulett), $\delta(Ph) = -7.4$ und -7.8 ppm (Multiplett), Intensitätsverhältnis 4:12:8.

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(PPh) = -23.2$ ppm, $\delta(PNH) = -7.6$ ppm, Intensitätsverhältnis 2:1 (vgl. Versuch 41).

Versuch 45 Darstellung von $[HN(Ph_2PN)_2PMeNH_2]Cl$ 49

Eine Lösung von 1.0g $N(Ph_2PN)_2PMeNH_2$ 37a in 50 ml CH_2Cl_2 wird mit HCl gesättigt. Dabei trübt sich die Lösung. Sie wird abgefrittet und eingeengt. Aus CH_2Cl_2/Et_2O scheidet sich 49 in farblosen, sternförmigen Kristallen ab. Schmp. $214-219^\circ C$, Ausbeute 0.3g (27%).

1H -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(Me) = -1.78$ ppm (verbreitertes Dublett), $J_{PCH} = 16.6$ Hz und $J_{PNPCH} = 0.5$ Hz, $\delta(Ph) = -7.4$ und -7.8 ppm (Multiplett), $\delta(NH) = -5.4$ ppm (?), Intensitätsverhältnis 3:12:8:(?).

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(PPh) = -20.5$ ppm, $\delta(PMe) = -25.6$ ppm, Intensitätsverhältnis 2:1.

$[C_{25}H_{26}N_4P_3]Cl$ (510.9)	Ber.	C 58.76	H 5.13	N 10.97
	Gef.	C 57.56	H 5.67	N 10.26

Versuch 46 Deprotonierung von $[\text{HN}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeNH}_2]\text{Cl}$ 49 mit NH_3
0.05g 49, in CH_2Cl_2 gelöst und gerührt, werden bei RT mit NH_3
gesättigt. Wenig NH_4Cl setzt sich ab. Die Flüssigkeit wird ab-
dekantiert, eingeengt und vermessen.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{Me}) = -1.58$ ppm (verbreitertes Dublett),
 $J_{\text{PCH}} = 15.5$ Hz, $\delta(\text{NH}) = -2.67$ ppm (verbreitertes Singulett),
 $\delta(\text{Ph}) = -7.4$ und -7.8 ppm (Multiplett). $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeNH}_2$ 37a
wird freigesetzt (vgl.Versuch 24).

Versuch 47 Umsetzung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMe}$ 22c und $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeNH}_2$
37a mit Brom

Zu einer gerührten Suspension von 1.0g (2.2 mmol) 22c und 1.1g
(2.2 mmol) 37a in 50 ml CH_2Cl_2 wird bei RT eine Lösung von 0.5g
Brom in 30 ml CH_2Cl_2 getropft. Dabei entfärbt sich die Bromlö-
sung. Nach 24 Std.nengt man die hellgelbe Lösung stark ein und
versetzt das Öl mit 15 ml MeOH, worauf $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMe}]_2\text{O}$ 36 als
weißer Niederschlag ausfällt. Schmp. $222-226^\circ\text{C}$, Ausbeute 0.4g.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 36: $\delta(\text{Me}) = -1.37$ ppm (A-Teil eines $[\text{A}_3\text{XY}_2]_2$
Spinsystems, aus dem sich näherungsweise entnehmen läßt
 $J_{\text{PCH}} + J_{\text{POPCH}} = 17.4$ Hz, $J_{\text{PNPCH}} = 1.3$ Hz); $\delta(\text{Ph}) = -7.3$ und
 -7.9 ppm (Multiplett), Intensitätsverhältnis 3:12:8.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 36 $\delta(\text{PPh}) = -14.5$ ppm, $\delta(\text{PMe}) = -20.1$ ppm,
Intensitätsverhältnis 2:1 (vgl.Versuch 31).

$\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{P}_6\text{O}$ (932.8)	Ber. C 64.38 H 4.97 N 9.01
	Gef. C 63.41 H 4.64 N 8.76

Aus der eingedampften gelbroten Restlösung fällt mit Benzol
ein weißes Pulver aus, das abgetrennt und im Vakuum getrocknet
wird. Schmp. $236-240^\circ\text{C}$, Ausbeute 0.6g

$^1\text{H-NMR}(\text{MeOH})$: $\delta(\text{Me}) = -1.80$ ppm (verbreitertes Dublett), $J_{\text{PCH}} = 16.1$ Hz; $\delta(\text{Ph}) = -7.3$ und -7.8 ppm (Multipllett), $\delta(\text{NH}) = -5.2$ ppm (verbreitertes Singulett),

Intensitätsverhältnis 3:12:8:2.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{MeOH})$: $\delta(\text{PPh}) = -21.4$ ppm, $\delta(\text{PMe}) = -22.9$ ppm,

Intensitätsverhältnis 2:1.

$[\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{P}_3]\text{Br}$ (555.3)	Ber. C 54.05	H 4.72	N 10.09
	Gef. C 53.11	H 4.97	N 9.63

Es entsteht das Hydrobromid von 37a $[\text{HN}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeNH}_2]\text{Br}$. Im IR-Spektrum zeigen sich die Banden der NH-Valenzschwingung bei 3360, 3120, 2600 cm^{-1} . Das Spektrum deckt sich mit dem des entsprechenden Hydrochlorids 49 (vgl. Versuch 45). Unter diesen Bedingungen bildet sich kein NH-verbrückter Bicyclus.

Versuch 48 Umsetzung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PCl}_2$ 17 mit MeJ

0.1g 17 werden im NMR-Rohr in CH_2Cl_2 gelöst und mit 0.1 ml MeJ versetzt. Nach 24 Stdn. stehen bei RT zeigt das Protonenspektrum der Reaktionslösung kein Signal im NMe-Bereich. 17 wird nicht methyliert.

Versuch 49 Umsetzung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PCl}_2$ 17 mit $\text{Me}_3\text{OSbCl}_6$

1.0g (1.9 mmol) 17 und 1.0g (2.5 mmol) $\text{Me}_3\text{OSbCl}_6$ werden in 60 ml CH_2Cl_2 suspendiert und 20 Stdn. bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der teils ölige, teils kristalline Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und vermessen. Das Protonenspektrum zeigt weder Triplet noch Doppeldublett. Aus der Lösung fallen weiße Kristalle aus, die als 17 identifiziert werden.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PPh}) = -19.2$ ppm, $\delta(\text{PCl}) = -16.5$ ppm,

Intensitätsverhältnis 2:1.

Versuch 50 Umsetzung von $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeCl}$ 23 mit MeJ

0.1g 23 werden in CH_2Cl_2 gelöst und mit einem Überschuß (0.1 ml) MeJ versetzt. Nach 2 Tagen Stehen bei RT wird die Reaktionslösung vermessen. Im Protonenspektrum zeigt sich kein Signal im NMe-Bereich.

Versuch 51 Umsetzung von $N(\text{Ph}_2\text{PN})(\text{Me}_2\text{PN})\text{PCl}_2$ 18 mit MeJ

0.1g 18 werden im NMR-Rohr in CH_2Cl_2 gelöst, mit 0.1 ml MeJ versetzt und bei RT etwa einen Monat stehengelassen. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren haben sich gegenüber den Spektren von 18 nicht verändert. Im Protonenspektrum treten zusätzlich die Signale von MeJ und MeCl auf. Es fehlt jedoch das Signal im NMe-Bereich. 18 wird nicht methyliert.

Versuch 52 Umsetzung von $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeH}$ 22c mit MeJ

8.0g 22c werden in 100 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit einem Überschuß an MeJ versetzt. Nach 3 Monaten Stehen hat sich 22c völlig umgesetzt. Das Lösungsmittel wird abgedampft, das Öl mit Toluol versetzt und kurz erhitzt. Der in Toluol unlösliche Teil wird mit wenig CH_2Cl_2 aufgenommen, von 0.4g $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})(\text{Ph}_2\text{PNMe})\text{PMe}_2]\text{J}$ 51a abgetrennt und das Filtrat eingeeengt, worauf sich ein Gemisch von $[\text{HN}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMe}_2]\text{J}$ 50a und 51a in hellgelben Kristallen (1.1g) abscheidet.

^1H -NMR(CH_2Cl_2): 50a: $\delta(\text{PMe}) = -2.01$ ppm (Doppeltriplett), $J_{\text{PCH}} = 14.2$ Hz und $J_{\text{PNPCH}} = 0.9$ Hz. 51a: $\delta(\text{PMe}) = -2.17$ ppm (Dublett), $J_{\text{PCH}} = 14.3$ Hz, $\delta(\text{NMe}) = -2.89$ ppm (Triplet), $J_{\text{PNCH}} = 10.6$ Hz, 50a und 51a: $\delta(\text{Ph}) = -7.5$ und -7.9 ppm (Multiplet), Intensitätsverhältnis der Methylprotonen: 11.2:11.4:4.2.

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): 50a: $\delta(\text{PPh}) = -19.2$ ppm, $\delta(\text{PMe}) = -38.9$ ppm, Intensitätsverhältnis 2:1. 51a: $\delta(\text{PPh}) = -18.3$ ppm und -31.5 ppm, $\delta(\text{PMe}) = -48.0$ ppm, Intensitätsverhältnis 1:1:1. Die Produkte 50a und 51a entstehen zu etwa gleichen Teilen. Aus dem in Toluol löslichen Teil (Rohausbeute 2g) scheidet sich nach Versetzen mit EtOH $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMe}]_2\text{O}$ 36 in farblosen Kristallen ab. Schmp. $213-216^\circ\text{C}$, Ausbeute 0.5g (vgl. Versuch 31).

^1H -NMR(CH_2Cl_2): 36: $\delta(\text{PMe}) = -1.35$ ppm (A-Teil eines $[\text{A}_3\text{XY}_2]_2$ Spinsystems, bei dem sich näherungsweise entnehmen läßt $J_{\text{PCH}} + J_{\text{POPCH}} = 17.5$ Hz und $J_{\text{PNPCH}} = 1.5$ Hz); $\delta(\text{Ph}) = -7.3$ und -7.9 ppm (Multipllett).

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(\text{PPh}) = -15.1$ ppm, $\delta(\text{PMe}) = -20.7$ ppm, Intensitätsverhältnis 2:1.

$\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{P}_6\text{O}$ (932.8)	Ber. C 64.38 H 4.97 N 9.01
	Gef. C 63.10 H 4.55 N 9.05

Versuch 53 Darstellung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMe}_2$ 50

50 wurde aus seinem Hydrochlorid (Lit.50) dargestellt. Dazu wird seine Lösung in CH_2Cl_2 bei 0°C mit NH_3 gesättigt, filtriert und eingedampft. Der Rückstand kristallisiert beim Versetzen mit Acetonitril durch. Schmp. $138-141^\circ\text{C}$.

^1H -NMR(MeOH): $\delta(\text{Me}) = -1.53$ ppm (Doppeltripllett), $J_{\text{PCH}} = 14.3$ Hz und $J_{\text{PNPCH}} = 1.4$ Hz, $\delta(\text{Ph})$: -7.3 und -7.8 ppm (Multipllett), Intensitätsverhältnis 3:6:4 (Lit.138).

^{31}P -NMR(MeOH): $\delta(\text{PPh}) = -13.1$ ppm, $\delta(\text{PMe}) = -26.9$ ppm, Intensitätsverhältnis 2:1.

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{P}_3$ (473.4)	Ber. C 65.95 H 5.54 N 8.88
	Gef. C 65.65 H 5.62 N 8.27

Versuch 54-56 Darstellung von $[N(Ph_2PN)(Ph_2PNMe)PMe_2]J$ 51a,

$[N(Ph_2PN)(Ph_2PNMe)PMeNH_2]J$ 52 und

$[N(Ph_2PN)(Ph_2PNMe)P(NH_2)_2]J$ 53a

Das Cyclotri(phosphazen) $N(Ph_2PN)_2PMe_2$ 50, $N(Ph_2PN)_2PMeNH_2$ 37a oder $N(Ph_2PN)_2P(NH_2)_2$ 26 wird in wenig CH_2Cl_2 gelöst und mit etwa dem fünffachen Überschuß an Methyljodid versetzt. Aus der Lösung von 26 kristallisiert schon nach wenigen Minuten 53a in farblosen Nadeln aus (Schmp. 219-222°C). Die Mutterlauge enthält nach dem 1H -NMR-Spektrum lediglich weiteres 53a.

1H -NMR(CH_2Cl_2): δ (NMe) = -2.95 ppm (Triplett), J_{PNCH} = 10.8 Hz, δ (NH) = -4.45 ppm (Dublett), J_{PNH} = 6.8 Hz, δ (Ph) = -7.6 ppm (Multiplett), Intensitätsverhältnis 3:4:20.

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): δ (PPh) = -35.2 ppm und -19.5 ppm, δ (PNH) = -13.0 ppm
(MeOH) : -36.0 -19.6 -13.0

$[C_{25}H_{27}N_5P_3]J$ (617.4)	Ber.	C 48.61	H 4.41	N 11.34
<u>53a</u>	Gef.	C 48.94	H 5.13	N 10.55

In der Lösung von 37a war nach Auskunft des 1H -NMR-Spektrums die Methylierung zu 52 bei RT erst nach 14 Tagen vollständig.

1H -NMR(CH_2Cl_2): δ (PMe) = -1.76 ppm (Dublett), J_{PCH} = 15.3 Hz, δ (NMe) = -2.91 ppm (Triplett), J_{PNCH} = 10.5 Hz, δ (NH) = -5.46 ppm (verbreitertes Singulett), δ (Ph) = -7.6 ppm (Multiplett).

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): δ (PPh) = -20.2 und -29.9 ppm, δ (PMe) = -33.2 ppm, Intensitätsverhältnis 1:1:1.

In der Lösung von 50 war sie nach 3 Monaten zu etwa 85% abgelauften. Eindampfen der Lösung und Umkristallisieren aus Acetonitril lieferte 51a in Kristallen vom Schmp. 181-186°C.

1H -NMR(CH_2Cl_2): 50: δ (PMe) = -1.56 ppm (Doppeltriplett), J_{PCH} = 14 Hz und J_{PNPCH} = 1.4 Hz. 51a: δ (PMe) = -2.16 ppm (verbreitertes Dublett), J_{PCH} = 13.8 Hz, δ (NMe) = -2.98 ppm (Triplett),

$J_{\text{PNCH}} = 10.9 \text{ Hz}$, 50 und 51a: $\delta(\text{Ph}) = -7.6 \text{ ppm}$ (Multipllett),
 $^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 51a: $\delta(\text{PPh}) = -18.1$ und -31.0 ppm , $\delta(\text{PMe}) =$
 -48.0 ppm , Intensitätsverhältnis 1:1:1.

$[\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{P}_3]^\text{J}$ (615.4)	<u>51a</u>	Ber. C 52.70 H 4.75 N 6.83
		Gef. C 51.6 H 4.66 N 6.86

Versuch 57 Darstellung von $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})(\text{Ph}_2\text{PNMe})\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{SbCl}_6$ 53c

Eine Suspension von 1.00g (2.1 mmol) 26 und 0.83g (2.1 mmol) $\text{Me}_3\text{OSbCl}_6$ in 60 ml CH_2Cl_2 klart nach einstündigem Rühren bei RT auf. Die NMR-Spektren der eingeeengten Lösung zeigen nur die Signale von 53c. Nach völligem Eindampfen wird der ölige Rückstand in Methanol aufgenommen, aus dem sich 53c in farblosen Kristallen vom Schmp. 205-209°C abscheidet.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{NMe}) = -2.90 \text{ ppm}$ (Triplet), $J_{\text{PNCH}} = 10.8 \text{ Hz}$,
 $\delta(\text{NH}) = -3.70 \text{ ppm}$ (verbreitertes Singulett), $\delta(\text{Ph}) = -7.6 \text{ ppm}$
(Multipllett), Intensitätsverhältnis 3:4:20.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PPh}) = -36.7$ und -22.9 ppm , $\delta(\text{PNH}) = -12.4 \text{ ppm}$
(MeOH) : -35.0 -19.5 -12.9

$[\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{P}_3]\text{SbCl}_6$ (824.9)	Ber. C 36.39 H 3.30 N 8.49
	Gef. C 36.13 H 3.32 N 7.90

Versuch 58,59 Darstellung von $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})(\text{Ph}_2\text{PNMe})\text{PMe}_2]\text{BPh}_4$ 51b
und $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})(\text{Ph}_2\text{PNMe})\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{BPh}_4$ 53b

0.8 mmol 51a oder 53a werden in 10 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung der äquimolaren Menge, 0.3g NaBPh_4 in ebenfalls 10 ml Methanol versetzt. Die Tetraphenylborate 51b und 53b fallen quantitativ als feinkristalliner Niederschlag aus und können aus Acetonitril umkristallisiert werden. 51b, Schmp. 160-164°C.

$[C_{27}H_{29}N_3P_3]C_{24}H_{20}B$ (807.7) Ber. C 75.84 H 6.11 N 5.20
Gef. C 75.5 H 6.1 N 5.58

1H -NMR(CH_2Cl_2): δ (PMe) = -1.48 ppm (Doppeldoppeldublett), J_{PCH} = 13.3 Hz und J_{PNPCH} = 0.9 und 0.4 Hz; δ (NMe) = -2.25 ppm (Triplet), J_{PNCH} = 10.5 Hz; δ (BPh) = -6.9 ppm (Multiplett); δ (PPh) = -7.6 ppm (Multiplett).

^{31}P -NMR(DMF): δ (PMe) = -52.1 ppm, δ (PPh) = -18.7 und -32.6 ppm, Intensitätsverhältnis 1:1:1.

53b, Schmp. 193-196°C.

$[C_{25}H_{27}N_3P_3]C_{24}H_{20}B$ (809.7) Ber. C 72.68 H 5.85 N 8.65
Gef. C 72.2 H 5.89 N 8.6

1H -NMR(CH_2Cl_2): δ (NMe) = -2.41 ppm (Triplet), J_{PNCH} = 10.4 Hz, δ (NH) = -3.4 ppm (Singulett), δ (BPh) = -6.9 ppm (Multiplett), δ (PPh) = -7.6 ppm (Multiplett).

1H -NMR(CH_3CN): δ (NMe) = -2.70 ppm (Triplet), J_{PNCH} = 10.3 Hz, δ (NH) = -3.9 ppm (verbreitertes Dublett), J_{PNH} = 6.0 Hz, δ (BPh) = -6.8 ppm (Multiplett), δ (PPh) = -7.6 ppm (Multiplett).

^{31}P -NMR(CH_3CN): δ (PPh) = -35.0 und -19.4 ppm, δ (PNH) = -11.9 ppm, Intensitätsverhältnis 1:1:1.

Versuch 60 Umsetzung von $[HN(Ph_2PN)_2PMeNH_2]Cl$ 49 mit CH_2N_2

Zu einer Lösung von 0.2g 49 in MeOH wird CH_2N_2 in Et_2O im Überschuß zugegeben. Dabei scheiden sich aus der nun farblosen Lösung rechteckige Kristalle von 37a aus.

1H -NMR(CH_2Cl_2): δ (Me) = -1.54 ppm (Doppeltriplett), J_{PCH} = 15.6 Hz, J_{PNPCH} = 1.2 Hz, δ (NH) = -2.9 ppm (verbreitertes Singulett), δ (Ph) = -7.3 und -7.8 ppm (Multiplett). Die Base $N(Ph_2PN)_2PMeNH_2$ 37a wird freigesetzt. Die NH-Bande bei 2680 cm^{-1} fehlt jetzt.

Versuch 61 Umsetzung von $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeNH}_2$ 37a mit MeJ

5.1g 37a werden in 70 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit einem Überschuß MeJ versetzt und bei RT stehengelassen. Nach 5 Wochen wird filtriert, eingeeengt und vermessen.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 54: $\delta(\text{PMe}) = -1.56$ ppm (Doppeltriplett), $J_{\text{PCH}} = 15.2$ Hz, $J_{\text{PNPCH}} = 1.1$ Hz, $\delta(\text{NMe}) = -2.11$ ppm (Dublett), $J_{\text{PNCH}} = 12.0$ Hz; 52: $\delta(\text{PMe}) = -1.90$ ppm (Dublett), $J_{\text{PCH}} = 15.0$ Hz, $\delta(\text{NMe}) = -2.90$ ppm (Triplet), $J_{\text{PNCH}} = 10.5$ Hz; 54 und 52: $\delta(\text{Ph}) = -7.6$ ppm (Multiplet),

Intensitätsverhältnis 7.6:4.2:17.0:19.0:90.0

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 54: $\delta(\text{PPh}) = -14.7$ ppm, $\delta(\text{PMe}) = -22.5$ ppm, Intensitätsverhältnis 2:1. 52: $\delta(\text{PPh}) = -19.8$ und -30.0 ppm, $\delta(\text{PMe}) = -33.4$ ppm, Intensitätsverhältnis 1:1:1.

$[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeNH}_2\text{Me}]J$ 54 und $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})(\text{Ph}_2\text{PNMe})\text{PMeNH}_2]J$ 52 entstehen etwa im Verhältnis 1:2 (vgl. Versuch 55).

Versuch 62 Darstellung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPCl}_3)_2$ 55a

1.0g (2.1 mmol) $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2$ 26 und 0.9g (4.2 mmol) PCl_5 werden in 50 ml CHCl_3 suspendiert und zum Sieden erhitzt. Dabei klart die Suspension auf. Schon bei RT wird viel HCl frei. Nach 3 Stdn. wird die Lösung zum Öl eingeeengt und vermessen.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PN}_4) = +23.1$ ppm (Multiplet), $\delta(\text{PCl}) = +16.1$ ppm (Dublett), $J_{\text{PNP}} = 32.5$ Hz, $\delta(\text{PPh}) = -22.0$ ppm (Dublett), $J_{\text{PNP}} = 14.5$ Hz, Intensitätsverhältnis 1:2:2.

Versuch 63 Darstellung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NMe}_2\text{Cl})_2$ 55b

3.2g (6.7 mmol) $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2$ 26 und 2.3g (13.4 mmol) Me_2PCl_3 werden in 70 ml CHCl_3 suspendiert und zum Sieden erhitzt. Dabei

wird HCl frei. Nach 1.5 Stdn. wird die fast klare Suspension zum Öl eingeeengt und vermessen.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{Me}) = -2.18$ ppm (verbreitertes Dublett), $J_{\text{PCH}} = 14.4$ Hz und $J_{\text{PNPCH}} = 0.9$ Hz, $\delta(\text{Ph}) = -7.5$ und -8.3 ppm (Multipllett), Intensitätsverhältnis 12:12:8.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PN}_4) = +14.4$ ppm, $\delta(\text{PPh}) = -26.6$ ppm, $\delta(\text{PMe}) = -47.9$ ppm, Intensitätsverhältnis 1:2:2.

Versuch 64 Darstellung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPPh}_2\text{Cl})_2$ 55c

0.4g (0.8 mmol) $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2$ 26 und 0.5g (1.6 mmol) Ph_2PCl_3 werden in 50 ml Benzol suspendiert und zum Sieden erhitzt. Dabei entsteht HCl, die mit einem N_2 -Strom ausgetrieben wird. Die Suspension klärt auf. Nach einer Stde. wird das Lösungsmittel abgedampft und das gelbe Öl vermessen.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PN}_4) = +10.6$ ppm, $\delta(\text{PPh}) = -21.5$ ppm, $\delta(\text{PPhCl}) = -22.4$ ppm, Intensitätsverhältnis 1:2:2.

Versuch 65 Hydrolyse von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPM}_2\text{Cl})_2$ 55b

0.1g 55b werden eine Stde. mit feuchtem CH_2Cl_2 gerührt. Aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ scheidet sich $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NHP}(\text{O})\text{Me}_2)_2$ 56b in weißen Plättchen ab. Schmp. $188-190^\circ\text{C}$, Ausbeute 60 mg (60%).

$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{O}_2\text{P}_5$ (627.5)	Ber. C 53.57 H 5.46 N 11.16
	Gef. C 53.29 H 5.93 N 9.85

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{Me}) = -1.33$ ppm (verbreitertes Dublett). $J_{\text{PCH}} = 14.6$ Hz, $\delta(\text{NH}) = -5.46$ ppm (verbreitertes Singulett), $\delta(\text{Ph}) = -7.4$ und -7.9 ppm (Multipllett), Intensitätsverhältnis 12:12:8.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PN}_4) = 4.38$ ppm (Tripllett), $J_{\text{PNP}} = 17.0$ Hz, $\delta(\text{PPh}) = -16.4$ ppm (Singulett), $\delta(\text{PMe}) = -37.8$ ppm (Dublett), $J_{\text{PNP}} = 17.0$ Hz, Intensitätsverhältnis 1:2:2.

Versuch 66 Umsetzung von $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPM}_2\text{Cl})_2$ 55b mit Me_2NH
 4.7g rohes 55b werden in 60 ml CH_2Cl_2 suspendiert und bei 0°C
 unter Rühren mit Me_2NH versetzt. Nach dem Ausreagieren wird
 das Lösungsmittel abgedampft und das $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ aus dem Rück-
 stand mit H_2O herausgewaschen. Der in H_2O unlösliche Teil wird
 im Vakuum getrocknet und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ umkristallisiert. Es
 fällt ein Gemisch aus $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ und $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NHPMe}_2\text{O})_2$ 56b und
 $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NHPMe}_2\text{NMe})_2]\text{Cl}_2$ 61 an. Die Mutterlauge wird zum
 Öl eingengt und mit Äther verdünnt, worauf sich 61 in farb-
 losen Kristallen abscheidet.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 61: $\delta(\text{PMe}) = -1.47$ ppm (Dublett), $J_{\text{PCH}} =$
 13.9 Hz, $\delta(\text{NMe}) = -2.45$ ppm (Dublett), $J_{\text{PNCH}} = 12.0$ Hz, A-Teil
 eines $[\text{A}_3\text{X}]_2$ -Spinsystems, $\delta(\text{Ph}) = -7.4$ und -7.9 ppm (Multi-
 plett), Intensitätsverhältnis 12:12:12:8.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 61: $\delta(\text{PN}_4) = +12.3$ ppm, $\delta(\text{PPh}) = -20.2$ ppm,
 $\delta(\text{PMe}) = -32.5$ ppm, Intensitätsverhältnis 1:2:2.

Schmp. $246-250^\circ\text{C}$, Ausbeute 0.5g

$[\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{N}_7\text{P}_5]\text{Cl}_2$ (754.6)	Ber. C 50.93 H 6.14 N 12.99
	Gef. C 50.30 H 6.40 N 12.68

Versuch 67 Umsetzung von $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPCl}_3)_2$ 55a mit Me_2NH
 1.0 g (2.1 mmol) $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2$ 26 und 0.9 g (4.2 mmol) PCl_5
 werden mit CHCl_3 aufgenommen und zum Sieden erhitzt. Nach
 3 Stdn. kühlt man ab und leitet in die Lösung von 55a unter Rüh-
 ren Me_2NH ein. Nach 2 Tagen wird das Lösungsmittel abdestilliert
 und das $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ mit H_2O ausgewaschen. Der in H_2O unlösliche
 ölige Teil kann aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ nicht zur Kristallisation ge-
 bracht werden. Nach den NMR-Spektren enthält er $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NP-}$
 $(\text{NMe}_2)_3)_2 \cdot 2 \text{HCl}$ 63 und $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NHPCl}_2\text{O})_2$ 56a im Verhältnis 4:1

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 63: $\delta(\text{NMe}) = -2.50$ ppm (Doppeldublett), $J_{\text{PNCH}} = 10.2$ Hz und $J_{\text{PNPCH}} = 2.5$ Hz; 63 und 56a: $\delta(\text{Ph}) = -7.3$ und -7.9 ppm (Multiplett), Intensitätsverhältnis 32:12:8.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 63: $\delta(\text{PN}_4) = +4.93$ ppm, $\delta(\text{PNMe}) = -3.29$ ppm, $\delta(\text{PPh}) = -15.8$ ppm, Intensitätsverhältnis 4:8:8.
56a: $\delta(\text{PN}_4) = +20.8$ ppm, $\delta(\text{POCl}_2) = +0.8$ ppm, $\delta(\text{PPh}) = -23.0$ ppm, Intensitätsverhältnis 1:2:2.

Versuch 68 Umsetzung von $[\text{P}(\text{NPCl}_3)_4]\text{JCl}_2$ 58b mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$

In eine gerührte Suspension von 4.0g (4.8 mmol) 58b in 100 ml Benzol tropft man langsam bei RT eine Lösung von

a) 1.1g (6.6 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ in 30 ml Benzol,

b) 2.2g (13.2 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ in 60 ml Benzol ein. In beiden Fällen vertieft sich die Farbe von Gelb über Rotbraun nach Violett. Nach 4 Tagen werden a) 0.2g und b) 0.1g NH_4X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{J}$) abgefrittet und das Filtrat zum Öl eingeeengt.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: a) [und b)] $\delta(\text{PN}_4) = +20.0$ [19.2] ppm (Multiplett), $\delta(\text{PCl}_3) = +12.4$ [12.9] ppm (Dublett), $J_{\text{PNP}} = 34$ [33] Hz, $\delta(\text{PCl}_2) = -17.8$ [18.0] ppm (Dublett), $J_{\text{PNP}} = 64$ [60] Hz, Intensitätsverhältnis 1:2:2. In beiden Fällen entsteht $\text{N}(\text{Cl}_2\text{PN})_2\text{-P}(\text{NPCl}_3)_2$ 59.

Versuch 69 Umsetzung von $[\text{P}(\text{NPCl}_3)_4]\text{Cl}$ 58a mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$

Zu einer gerührten Suspension von 2.2g (3.3 mmol) 58a in 100 ml Benzol wird bei RT eine Lösung von 1.1g (6.6 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ in 50 ml Benzol getropft. Nach 20 Std. werden 0.2g NH_4Cl abgefrittet, das Filtrat zum Öl eingeeengt und vermessen.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{PN}_4) = +19.5$ ppm (Multiplett), $\delta(\text{PCl}_3) = +12.5$ ppm (Dublett), $J_{\text{PNP}} = 43$ Hz, $\delta(\text{PCl}_2) = -18.1$ ppm (Dublett),

$J_{\text{PNP}} = 64 \text{ Hz}$, Intensitätsverhältnis 1:2:2. Es entsteht 59. Die restlichen Signale bei +8.2 und -20.2 ppm, relative Intensität 0.1 und 0.4, könnten einem Spirobicyclophosphazen $\text{P}(\text{NPCl}_2)_4\text{N}_2\text{H}$ 60 zugeordnet werden.

Versuche 70,71 Umsetzung von $\text{N}(\text{Cl}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPCl}_3)_2$ 59 mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$

2.3g (4.1 mmol) 59 und 1.0g (6.0 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ werden mit 50 ml Benzol aufgenommen und zum Sieden erhitzt. Nach 22 Std. engt man die Lösung zum Öl ein und vermischt es.

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(\text{PN}_4) = +19.8 \text{ ppm}$ (Multipllett), $\delta(\text{PCl}_3) = +12.3 \text{ ppm}$ (Dublett), $J_{\text{PNP}} = 30 \text{ Hz}$, $\delta(\text{PCl}_2) = -18.6 \text{ ppm}$ (Dublett), $J_{\text{PNP}} = 50 \text{ Hz}$, Intensitätsverhältnis 1:2:2. 59 wird zurückgewonnen. Eine Wiederholung in siedendem Toluol bringt das gleiche Ergebnis. 4.6g (7.2 mmol) rohes 59 und 2.3g (14.4 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ werden ohne Lösungsmittel 35 Min. bei 110°C erhitzt. Das Reaktionsprodukt kann aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ oder Benzol nicht zur Kristallisation gebracht werden. Die Phosphorsignale bei +18.0, +8.6, -17.8 und -22.4 können keinesfalls einem Spirobicyclophosphazen zugeordnet werden.

Versuch 72 Umsetzung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPCl}_3)_2$ 55a mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$

Zu 2.5g (3.1 mmol) rohem 55a in 100 ml Benzol tropft man beim Sieden innerhalb von 40 Min. eine Lösung von 0.5g (3.1 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ in 30 ml Benzol. Dabei trübt sich die Lösung. Nach 4 Std. wird zum Öl eingengt.

^1H -NMR(DMF): $\delta(\text{NH}) = -7.0 \text{ ppm}$ (verbreitertes Singulett), $\delta(\text{Ph}) = -7.8 \text{ ppm}$ (Multipllett).

^{31}P -NMR(DMF): $\delta(\text{PN}_4) = +13.0 \text{ ppm}$, $\delta(\text{PCl}) = -16.8 \text{ ppm}$ (Dublett), $J_{\text{PNP}} = 55 \text{ Hz}$, $\delta(\text{PPh}) = -21.9 \text{ ppm}$, Intensitätsverhältnis 1:1.5:2.

Aufgrund der NMR-Spektren ist das Spirobicyclopophosphazen $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPCl}_2)_2\text{NH}$ 62 entstanden.

Versuch 73 Ringschluß von $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPPh}_2\text{Cl})_2$ 55c mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ 1.5g (3.1 mmol) $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2$ 26 und 1.9g (5.2 mmol) Ph_2PCl_3 werden in 100 ml Benzol suspendiert und zum Sieden erhitzt. Dabei klärt die Suspension auf. Nach 2 Stdn. wird zum Öl eingeeengt und aufgrund der ^{31}P -NMR-Verschiebungen das Reaktionsprodukt als 55c identifiziert. Wiederum mit 100 ml Benzol aufgenommen, tropft man beim Sieden eine Lösung von 0.5g (3.1 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ in 50 ml Benzol zu. Nach 2 Stdn. wird abgefrittet und zum Öl eingeeengt. Mit CH_3CN versetzt fällt ein feinkristalliner Niederschlag aus. Schmp. 248-250°C, Ausbeute 0.6g (21 %).

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(\text{PN}_4) = +12.6$ ppm, $\delta(\text{PPh}) = -21.3$ ppm, Intensitätsverhältnis 1:4.

$\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{N}_6\text{P}_5 \cdot 2 \text{HCl}$ (929.7)	Ber. C 61.98	H 4.66	N 9.04
	Gef. C 61.9	H 5.0	N 10.13

Es entsteht das Spirobicyclopophosphazen-hydrochlorid

$N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPPh}_2)_2\text{NH} \cdot 2 \text{HCl}$ (vgl. Versuche 75, 90).

Versuch 74 Umsetzung von $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$ mit $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PCl})_2]\text{Cl}$ 2

8.9g (18.2 mmol) 2 und 2.0g (9.1 mmol) $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$ werden in 100 ml CHCl_3 suspendiert und zum Sieden erhitzt. Nach 48 Stdn. werden 1.3g (65 %) $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{J}$ abgefrittet und das orangerote Filtrat eingeeengt. Es ergibt aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ Kristalle, deren ^{31}P -NMR-Signale den Ausgangsverbindungen zugeordnet werden können.

Versuch 75 Umsetzung von $N(Ph_2PN)_2P(NH_2)_2$ 26 mit $[N(Ph_2PCl)_2]Cl$ 2
 3.3g (6.9 mmol) 26 und 3.4g (6.9 mmol) 2 werden im Vakuum
 (0.1-0.2 Torr) auf 155-185°C erhitzt. Es entsteht eine leicht-
 flüssige farblose Schmelze, die während 1.5 Stdn. unter starker
 Gasentwicklung zäh und trüb wird. Das nach dem Abkühlen glasige
 Produkt liefert aus Acetonitril 3.0g (49 %) farblose Kristalle
 von $[N(Ph_2PN)_2P(NPPH_2)_2NH_2]Cl$ 64, die bei 240-245°C schmelzen.
 1H -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(NH) = -3.6$ ppm (variabel); $\delta(Ph) = -7.3$ und
 -7.8 ppm (Multiplett), Intensitätsverhältnis 1:12:8.
 ^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(PN_4) = +12.8$ ppm (Quintett), $J_{PNP} = 9.8$ Hz;
 $\delta(Ph) = -23.2$ ppm (breit), Intensitätsverhältnis 1:4 (vgl. Ver-
 such 90).

$[C_{48}H_{42}N_6P_5]Cl$ (893.3)	Ber. C 64.51 H 4.74 N 9.40
	Gef. C 63.87 H 4.83 N 9.45

Aus Benzol umkristallisiert fällt das Reaktionsprodukt in farb-
 losen Nadelbüschel an. Sie schmelzen bereits bei 183-187°C und
 lösen sich nicht vollständig in CH_3CN . Der unlösliche Teil wird
 aufgrund des IR-Spektrums einer authentischen Probe als $(Ph_2PN)_4$
 identifiziert.

$C_{48}H_{40}N_4P_4$ (796.8)	Ber. C 72.35 H 5.06 N 7.03
	Gef. C 70.84 H 5.08 N 6.88

Versuch 76 Protonierung von $N(Ph_2PN)_3P(NPMe_2)NH$ 68 mit HCl

Die Lösung von 0.4g 68 in 40 ml Methylenchlorid wird mit HCl ge-
 sättigt und im Vakuum stark eingeeengt. Aus dem Konzentrat fallen
 innerhalb einiger Stunden 0.3g farblose Kristalle aus, die un-
 scharf bei 135-150°C unter Zersetzung schmelzen.

1H -NMR(CH_3OH): $\delta(CH_3) = -1.91$ ppm (Dublett, $J_{PCH} = 14.7$ Hz; wei-
 tere Feinstruktur nicht mehr aufgelöst);

$\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = -7.6$ und -7.9 ppm; Intensitätsverhältnis 1:3:2.

^{31}P -NMR(CH_3OH): $\delta(\text{N}_4\text{P}) = +8.4$ ppm; $\delta(\text{Ph}_2\text{P}) = -18.8$ und -25.1 ppm;

$\delta(\text{Me}_2\text{P}) = -44.5$ ppm; Intensitätsverhältnis 1:1:2:1.

$\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{N}_6\text{P}_5 \cdot 2 \text{HCl}$	(805.6)	Ber.	C 56.64	H 4.88	N 10.43
.3 HCl	(842.0)	Ber.	C 54.18	H 4.79	N 9.98
		Gef.	C 54.04	H 4.54	N 9.87

Versuch 77 Umsetzung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2$ 26 mit $[\text{N}(\text{Me}_2\text{PCl})_2]\text{Cl}$ 4

a) Die Lösung von 1.4g (2.9 mmol) 26 und 0.7g (2.9 mmol) 4 in 100 ml Chloroform wird 2 Std. lang zum Sieden erhitzt und dann filtriert und eingedampft. Der verbleibende ölige Rückstand liefert nach Aufnehmen in wenig Methylenchlorid 1.0g farblose Kristalle, die unscharf bei $130-145^\circ\text{C}$ schmelzen.

^1H -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(\text{CH}_3) = -1.87$ ppm (kaum noch aufgelöstes Multiplett, A-Teil eines $[\text{A}_6\text{X}]_2\text{Y}$ -Spinsystems, aus dem sich näherungsweise entnehmen läßt: $J_{\text{PCH}} + J_{\text{P}'\text{NPCH}} = 14.0$ Hz, $J_{\text{P}(\text{zentral})\text{NPCH}} = 0.7$ Hz); $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = -7.6$ und -7.9 ppm;

Intensitätsverhältnis 3:3:2.

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2) 66: $\delta(\text{N}_4\text{P}) = +15.6$ ppm; $\delta(\text{Ph}_2\text{P}) = -22.2$ ppm;

$\delta(\text{Me}_2\text{P}) = -42.1$ ppm; Intensitätsverhältnis 1:2:2.

$\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{N}_6\text{P}_5 \cdot 2 \text{HCl}$	(681.4)	Ber.	C 49.34	H 5.18	N 12.33
.3 HCl	(717.9)	Ber.	C 46.81	H 5.05	N 11.70
		Gef.	C 47.43	H 5.29	N 12.01

Im entstandenen Produkt sind mindestens zwei Mol HCl an das Spirophosphazen 69 gebunden.

b) 0.5g (0.7 mmol) $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{Me}_2\text{PN})_2\text{NH}$ 69 2-3 HCl und 0.6g (2.1 mmol) SbCl_5 werden in je 5 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei RT vereinigt. Nach 3 Tagen fallen aus der dunklen Lösung sternförmige Kristalle aus, die abgefrittet und im Vakuum getrocknet werden. Schmp. $220-223^\circ\text{C}$, Ausbeute 0.4g.

$C_{28}H_{36}N_6P_5[SbCl_6]_3$ (1615.0)	Ber.	C 20.82	H 2.25	N 5.20
	Gef.	C 18.71	H 2.36	N 4.90

Versuch 78 Darstellung von $N(Ph_2PN)_2P(NPPH_2)_2NH$ 67

In eine Lösung von 1.0g $[N(Ph_2PN)_2P(NPPH_2)_2NH_2]Cl$ 64 in 25 ml Methanol wird unter Rühren und Eiskühlung Ammoniak eingeleitet. Aus dem entstehenden Niederschlag wird 67 mit Acetonitril herausgelöst und daraus umkristallisiert. Ausbeute 0.9g, Schmp. 235-240°C.

1H -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(NH) = -3.07$ ppm; $\delta(Ph) = -7.3$ und -7.8 ppm;

Intensitätsverhältnis 1:24:16.

^{31}P -NMR($C_6D_5NO_2$, PFT): $\delta(N_4P) = +8.5$ ppm (Quintett, $J_{PNP} = 12.5$ Hz);

$\delta(Ph_2P) = -17.3$ ppm (breit); (Vergleichswerte (CH_2Cl_2): $+7.5$ ppm (11.8 Hz) bzw. -18.5 ppm); Intensitätsverhältnis 1:4 (Lit.208).

Massenspektrum (275°C, 70 eV, $R = C_6H_5$): m/e 858 $M(^{13}C)+H]^+$ (relative Intensität 7%), 857 $M+H]^+$ und $M(^{13}C)]^+$ (28%), 856 $M]^+$ und $M(^{13}C)-H]^+$ (80%), 855 $M-H]^+$ (100%), 780 $M(^{13}C)-R]^+$ (13%), 779 $M-R]^+$ (28%), 702 $M-2R]^+$ 5%, 428.5 $M(^{13}C)]^{++}$ (3%), 428 $M]^{++}$ und $M(^{13}C)-H]^+$ (14%), 427.5 $M-H]^{++}$ (26%), 390 $M(^{13}C)-R]^{++}$ (3%), 389.5 $M-R]^{++}$ (7%), 351 $M-2R]^{++}$ (2%), 183 $(C_6H_4)_2P]^+$ (7%), 122 $C_6H_5PN]^+$ (8%), 77 $C_6H_5]^+$ (5%), restliche Fragmentensignale zusammen 19%.

$C_{48}H_{41}N_6P_5$ (856.8)	Ber.	C 67.28	H 4.82	N 9.81
	Gef.	C 66.40	H 4.95	N 9.55

Versuch 79 Umsetzung von $N(Ph_2PN)_2P(NH_2)_2$ 26 mit $[ClPh_2PNPMe_2Cl]Cl$ 3

3.3g (6.9 mmol) 26 und 2.5g (6.9 mmol) 3 werden im Vakuum zusammengeschmolzen. Bei 145° beginnt die HCl-Entwicklung, die nach 1.5 Std. bei 160° abgeklungen ist. Es bleiben 5.5g nach dem Abkühlen glasiertes Rohprodukt zurück, das in 40 ml Methylenchlorid aufgenommen wird

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{Me}) = -1.89$ ppm (Dablett, $J_{\text{PCH}} = 14.7$ Hz):
 $\delta(\text{Ph}) = -7.6$ und -7.9 ppm; das Spektrum entspricht dem 68-Hydrochlorid (vgl. Versuch 76).

In die vorstehend erhaltene filtrierte, auf 0°C gekühlte und gerührte Lösung wird Ammoniak eingeleitet, das ausfallende NH_4Cl abgetrennt und das Filtrat eingedampft. Das zurückbleibende Öl liefert aus Methylenchlorid/Äther 3.7g (73%) 68 als farblose Kristalle vom Schmp. $226-230^\circ\text{C}$. Sie sind in CH_2Cl_2 nur mäßig, besser in Methanol löslich.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_3\text{OH})$: $\delta(\text{CH}_3) = -1.66$ ppm (Dublett, $J_{\text{PCH}} = 14.4$ Hz, weitere Feinstruktur nicht mehr aufgelöst), $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = -7.3$ und -7.8 ppm; Intensitätsverhältnis 1:3:2.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_3\text{OH})$: $\delta(\text{N}_4\text{P}) = +7.0$ ppm; $\delta(\text{Ph}_2\text{P}) = -18.0$ ppm, -19.1 ppm; $\delta(\text{Me}_2\text{P}) = -38.1$ ppm; Intensitätsverhältnis 1:2:1:1.

$\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{N}_6\text{P}_5$ (732.6)	Ber. C 62.26 H 6.09 N 11.46
	Gef. C 62.12 H 4.86 N 11.09

Versuch 80 Darstellung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{Me}_2\text{PN})_2\text{NH}$ 69

0.5g des Hydrochlorids von 69 werden in CH_2Cl_2 gelöst. In die Lösung wird NH_3 eingeleitet, das ausfallende NH_4Cl abgetrennt und das Filtrat eingedampft. Der halbfeste Rückstand wird aus Acetonitril umkristallisiert und liefert 0.3g (75%) farblose rautenförmige Kristalle vom Schmp. $205-206^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{CH}_3) = -1.52$ ppm (Multipllett, A-Teil eines $[\text{A}_6\text{X}]_2\text{Y}$ -Spinsystems, aus dem sich näherungsweise entnehmen läßt: $J_{\text{PCH}} + J_{\text{P}'\text{NPCH}} = 13.3$ Hz, $J_{\text{P}(\text{zentral})\text{NPCH}} = 1.2$ Hz); $\delta(\text{NH}) = -3.26$ ppm; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = -7.4$ und -7.8 ppm;

Intensitätsverhältnis 12:1:12:8.

^{31}P -NMR (Verschiebungen: CH_2Cl_2 , Kopplungen: $\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$, PFT):

$\delta(\text{N}_4\text{P}) = +5.7$ ppm (Triplett, $J_{\text{PNP}} = 15.4$ Hz); $\delta(\text{Ph}_2\text{P}) = -15.2$ ppm (Dublett, $J_{\text{PNP}} = 17.6$ Hz); $\delta(\text{Me}_2\text{P}) = -32.4$ ppm (Singulett); Intensitätsverhältnis 1:2:2.

$\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{N}_6\text{P}_5$ (608.5)	Ber. C 55.26 H 5.47 N 13.81
	Gef. C 54.14 H 5.61 N 13.46

Versuch 81 Protonierung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPPH}_2)_2\text{NH}$ 67 mit HCl

Eine Lösung von 1.0g 67 in 20 ml Methylenchlorid wird mit HCl gesättigt und bei Raumtemperatur im Vakuum eingedampft. Es bleibt ein farbloses Pulver zurück, das aus Acetonitril 0.6g große Kristalle vom Schmp. $250-255^\circ\text{C}$ liefert, die identisch sind mit dem bei der Darstellung von 67 zunächst erhaltenen Produkts (vgl. Versuche 75, 90).

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(\text{N}_4\text{P}) = +12.4$ ppm; $\delta(\text{Ph}_2\text{P}) = -22.4$ ppm;

Intensitätsverhältnis 1:4. Ber. s.o.: Gef. C 63.37 H 4.70 N 9.63

Versuch 82 Darstellung von $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPPH}_2)_2\text{NH}_2]\text{SbCl}_6$ 83

1.7g (0.2 mmol) $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPPH}_2)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ 64 werden in 10 ml Methylenchlorid suspendiert und mit einer Lösung von 0.6g (0.2 mmol) SbCl_5 in 5 ml Methylenchlorid versetzt. Die Suspension wird dabei klar. Sie wird filtriert und eingedampft. Das verbleibende Öl kristallisiert langsam durch. Die nadeligen Kristalle werden aus Methylenchlorid/Äther umgefällt. Schmp. $180-185^\circ\text{C}$.

^1H -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(\text{NH}) = -5.3$ ppm, $\delta(\text{Ph}) = -7.6$ ppm (Multipllett)

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): $\delta = +14.3$ ppm (N_4P); -24.2 (Ph_2P);

Intensitätsverhältnis 1:4.

$[\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{P}_5]\text{SbCl}_6$ (1192.3)	Ber. C 48.31 H 3.55 N 7.04
	Gef. C 48.01 H 3.84 N 6.44

Versuch 83 Darstellung von $[N(Ph_2PN)_2P(NPPh_2)_2NH_2]Br_3$

Eine Lösung von 2.0g 67 in 50 ml Methylenchlorid wird mit einem Überschuß Br_2 versetzt und nach 3 Stdn. bei $50^{\circ}C$ im Vakuum eingedampft. Es bleibt ein rotes Öl zurück, das aus Methylenchlorid/Äther 2.3g (90%) gelbe Kristalle vom Schmp. $200-202^{\circ}C$ (Zers.) liefert.

1H -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(NH) = -5.5$ ppm, $\delta(Ph) = -7.6$ ppm (Multipllett)

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(N_4P) = +14.5$ ppm; $\delta(Ph_2P) = -23.8$ ppm;

Intensitätsverhältnis 1:4.

$[C_{48}H_{42}N_6P_5]Br_3$	(1097.5)	Ber.	C 52.52	H 3.85	N 7.66
		Gef.	C 52.07	H 3.88	N 7.49

Versuch 84 Umsetzung von $[N(Ph_2PN)_2P(NPPh_2)_2NH_2]Br_3$ mit $NaBPh_4$

Die filtrierte Lösung von 1.0g (0.9 mmol) $N(Ph_2PN)_2P(NPPh_2)_2NH_2Br_3$ in 50 ml $MeOH/CH_2Cl_2$ (1:1) und 0.3g (0.9 mmol) $NaBPh_4$ in 25 ml $MeOH$ werden zusammengegeben und bei RT stengelassen. Die Lösung bleibt klar. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibt ein Öl, das mit CH_3CN versetzt nach wenigen Minuten einen feinkristallinen Niederschlag ergibt, der abgetrennt und im Vakuum getrocknet wird. Schmp. $249-251^{\circ}C$, Ausbeute 0.5g (60%).

1H -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(NH) = -5.51$ ppm (verbreitertes Singulett), $\delta(Ph) = -7.4$ und -7.9 ppm (Multipllett).

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(PN_4) = +3.7$ ppm, $\delta(PPh) = -27.0$ ppm,

Intensitätsverhältnis 1:4.

$[C_{48}H_{42}N_6P_5]Br$	(937.7)	Ber.	C 61.46	H 4.51	N 8.96
		Gef.	C 61.06	H 4.26	N 9.76

Aufgrund der Analysenwerte entsteht das Monobromid

$[N(Ph_2PN)_2P(NPPh_2)_2NH_2]Br$.

Versuch 85 Behandlung von $[N(Ph_2PN)_2P(NPh_2)_2NH_2]Cl$ 64 mit $MeOH/H_2O$

Zur Prüfung der Hydrolysebeständigkeit wird eine Probe von 64 in trockenem und feuchtem Methanol gelöst, die Lösung eingedampft und der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen. Das unveränderte ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta = +12.0$ und -22.4 ppm) bestätigt die Beständigkeit (vgl. Versuche 75, 90).

Versuch 86 Umsetzung von $[N(Ph_2PN)_2P(NPh_2)_2NH_2]Cl$ 64 mit Pyridin und Triäthylamin

Die Methylenchloridlösung einer Probe von 64 wird mit überschüssigem Pyridin versetzt, ^{31}P -NMR-Werte verändern sich nur wenig:

$\delta = +12.8$ und -21.4 ppm. Mit Triäthylamin entsteht dagegen ein Niederschlag von Et_3NHCl und das ^{31}P -NMR des Filtrats ($\delta = +7.6$ und -18.1 ppm) entspricht dem des freien Spirophosphazens 67 (Vergleichswerte (Lit. 208): $+7.5$ und -18.5 ppm). (vgl. Versuch 75, 78).

Versuch 87 Umsetzung von $N(Ph_2PN)_2P(NH_2)_2$ 26 mit $[N(PCl_3)_2]SbCl_6$ 2.0g (4.2 mmol) 26 und 2.6g (4.2 mmol) $[N(PCl_3)_2]SbCl_6$ werden in 50 ml $CHCl_3$ suspendiert und zum Sieden erhitzt. Chlorwasserstoff wird freigesetzt und die Suspension klärt auf. Nach 20 Std. wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Öl vermessen. Aufgrund der ^{31}P -NMR-Verschiebungen wird $[N(PCl_3)_2]SbCl_6$ (-20.2 ppm) identifiziert. Weitere Signale bei $+11.4$, -5.48 , -12.09 , -17.6 und -24.6 ppm können nicht zugeordnet werden (vgl. Versuch 72, 88).

Versuch 88 Umsetzung von $N(Cl_2PN)_2P(NH_2)_2$ 70 mit $[N(Ph_2PCl)_2]Cl$ 2 1.0g (2.1 mmol) 70 und 1.1g (2.1 mmol) 2 werden in 50 ml $CHCl_3$ suspendiert und zum Sieden erhitzt. Nach 20 Std. klingt die HCl -Ent-

wicklung ab und die Suspension klart auf. Sie wird abgefrittet, das Filtrat zum Öl eingeeengt und vermessen.

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): +3.7, -5.53, -11.1, -19.7, -20.0, -30.0 und -43.9 ppm. Intensitätsverhältnis 1:1:0.5:2:4:2:2. Aufgrund der ^{31}P -NMR-Verschiebungen wird das Trichlorid 2 (-43.9 ppm) und vermutlich das $\text{N}(\text{Cl}_2\text{PN})_2\text{PClNH}_2$ (Lit.68: $\delta(\text{PCl}) = -20.4$ ppm, $\delta(\text{PClNH}_2) = -19.0$ ppm) identifiziert. Die restlichen Signale können nicht zugeordnet werden.

Versuch 89 Umsetzung von $\text{N}(\text{Cl}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NH}_2)_2$ 70 mit $[\text{N}(\text{PCl}_3)_2]\text{SbCl}_6$ 1.4g (4.5 mmol) 70 und 2.7g (4.5 mmol) $[\text{N}(\text{PCl}_3)_2]\text{SbCl}_6$ werden in 40 ml CHCl_3 suspendiert und zum Sieden erhitzt. Dabei wird HCl frei. Nach 3 Stdn. werden 1.2g (44%) $[\text{N}(\text{PCl}_3)_2]\text{SbCl}_6$ abgetrennt und das gelbe Filtrat eingeeengt. Dabei scheiden sich 0.8g farblose verfilzte Nadeln ab. Sie bestehen aufgrund des ^{31}P -Spektrums aus $[\text{N}(\text{PCl}_3)_2]\text{SbCl}_6$ und $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$.

Versuch 90 Umsetzung von $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PNH}_2)_2]\text{Cl}$ 9a mit PCl_3 8.2g (60 mmol) PCl_3 in 250 ml Benzol werden innerhalb von 6 Stdn. in eine siedende und gerührte Suspension von 27.1g (60 mmol) Bis(amino-diphenylphosphor)nitrid-chlorid 9a in 1250 ml Benzol eingetropft. Es entwickelt sich Chlorwasserstoff. Während weiterer 40 Stdn. Rückflußkochen klart die Suspension auf und wird gelb. Nach Abkühlen und Filtrieren wird das Lösungsmittel abdestilliert und der gelbe, ölige Rückstand in 100 ml Acetonitril aufgenommen. Es bildet sich ein kristalliner Niederschlag von 19.2g rohem, noch gelblichem 64. Beim Auflösen in Methanol bleiben 0.4g einer orangeroten pulvrigen Substanz zurück. Nach dem Eindampfen des Methanolfiltrats und Umkristallisieren aus Acetonitril erhält man 64 in farblosen Kristallen, die unscharf bei

240-250°C schmelzen. Reinausbeute 15.4g (57%). Sie läßt sich durch Aufarbeiten der Acetonitril-Mutterlaugen noch etwas erhöhen.

Die Umsetzung kann auch in einem geringeren Lösungsmittelvolumen durchgeführt werden, was aber erfahrungsgemäß eine Ausbeuteminderung zur Folge hat.

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): $\delta = +12.7$ ppm (N_4P); -22.4 ppm (Ph_2P);

Intensitätsverhältnis 1:4 (vgl. Versuche 73,75).

$[\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{P}_5]\text{Cl}$ (893.3)	Ber. C 64.51 H 4.74 N 9.40
	Gef. C 64.29 H 5.01 N 9.63

Versuch 91 Umsetzung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PCl}_2$ 17 mit $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PNH}_2)_2]\text{Cl}$ 9a 4.2g (8.3 mmol) 17 und 3.7g (8.3 mmol) 9a werden innerhalb einer Stde. bei 0.1-0.2 Torr auf 210°C erhitzt. Nach dem Abklingen der heftigen Gasentwicklung wird die dunkle erkaltete Schmelze mit CH_2Cl_2 aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt und das Öl vermessen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann kein Spirobicyclophosphazen-hydrochlorid $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPPH}_2)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ 64 identifiziert werden.

Versuch 92,93 Umsetzung von $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PNH}_2)_2]\text{Cl}$ 9a mit CCl_4 und PCl_3 1.5g (11 mmol) PCl_3 in 50 ml Benzol werden in eine Suspension von 5.0g (11 mmol) 9a a) in 150 ml Benzol und 50 ml Tetrachlorkohlenstoff, b) in 200 ml Tetrachlorkohlenstoff, eingetropft. Nach 45 Stdn. Rückflußkochen wird die entstandene gelbliche und leicht trübe Lösung filtriert und eingeeengt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Konzentrats enthält die Signale von $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPPH}_2)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ 64 und $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PCl}_2$ 17 (^{31}P -Vergleichswerte (Lit.209): -16.6 und -19.1 ppm): $\delta = +11.3$ ppm (64, PN_4), -16.2 ppm (17, PCl_2), -18.2 ppm

(17, PPh₂), -22.6 ppm (64, PPh₂) a) etwa im Intensitätsverhältnis 1:1:2:4 und b) 1:3:6:4, entsprechend einem 64:17-Molverhältnis 1:1 bzw. 1:3.

Versuch 94 Umsetzung von [N(Me₂PNH₂)₂]Cl 16b mit PCl₃

In eine siedende Suspension von 2.0g (9.9 mmol) 16b in 100 ml Benzol wird innerhalb von 6 Stdn. eine Lösung von 1.3g (9.9 mmol) PCl₃ in 50 ml Benzol getropft. Dabei klart die Suspension etwas auf. Nach 3 Tagen werden 0.8g Niederschlag abgetrennt und als 16b identifiziert. Das Filtrat wird zum Öl eingeeengt. Es zeigt im Protonenspektrum zwei ineinandergestellte Dubletts bei -1.45 und -1.65 ppm (Intensitätsverhältnis 4:5), wobei das Dublett bei tieferem Feld den A-Teil eines [A₆X]₂Y-Spinsystems, J_{PCH} + J_{PNPCH} 13.6 Hz, darstellt. Im Phosphorspektrum zeigt sich im positiven Bereich kein Signal eines Spirobicyclopophosphazens. Die δ³¹P-Werte bei -50.2 und -52.6 ppm (Intensitätsverhältnis 6:1) können nicht zugeordnet werden.

Versuch 95 Umsetzung von [N(Ph₂PNH₂)(Me₂PNH₂)]Cl 12 mit PCl₃

1.5g (4.5 mmol) 12 und 0.6g (4.5 mmol) PCl₃ werden in 60 ml Benzol suspendiert und zum Sieden erhitzt. Die Suspension klart auf und HCl wird frei. Nach 24 Stdn. wird filtriert und zum Öl eingeeengt. Das Fehlen eines Phosphorsignals im positiven Bereich verneint die Bildung eines Spirocyclopophosphazens.

Versuch 96 Umsetzung von N(Ph₂PN)₂P(NPPh₂)₂NH 67 mit Kalium

Eine Lösung von 1.0g (1.2 mmol) 67 in 50 ml Benzol werden mit 0.05g (1.3 mmol) zerkleinertem Kalium zwei Wochen gerührt. Das Kalium setzt sich während dieser Zeit um und es entsteht ein fein-

kristalliner farbloser Niederschlag (75c), der abgetrennt wird. Er löst sich in heißem Dimethylformamid und heißem Hexamethylphosphoroxidtrisamid.

^{31}P -NMR (Dimethylformamid): $\delta(\text{N}_4\text{P}) = +4.4 \text{ ppm}$; $\delta(\text{Ph}_2\text{P}) = -12.2 \text{ ppm}$, Intensitätsverhältnis 1:4.

Versuch 97 Umsetzung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPPH}_2)_2\text{NH}$ 67 mit Kalium und Kryptofix 222

Aus 0.4g 67, 0.2g 4.7.13.16.21.24-Hexoxa-1.10-diazabicyclo-[8.8.8]hexacosan (Kryptofix 222) und 0.02g Kalium in 3 ml Tetrahydrofuran entsteht in 2 Stdn. bei Raumtemperatur eine klare Lösung, aus der sich alsbald wieder 0.6g eines farblosen Niederschlags (75d) abscheiden. Er läßt sich aus Methylenchlorid/Äther umkristallisieren; Schmp. $235\text{--}238^\circ\text{C}$.

^1H -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(\text{NCH}_2) = -2.23 \text{ ppm}$ (Triplett); $\delta(\text{OCH}_2) = -3.25$ (Triplett) und -3.30 ppm (Singulett); $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = -7.3$ und -8.0 ppm ; Intensitätsverhältnis 3:3:3:6:4.

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(\text{N}_4\text{P}) = +3.8 \text{ ppm}$; $\delta(\text{Ph}_2\text{P}) = -11.4 \text{ ppm}$; Intensitätsverhältnis 1:4.

$\text{K}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)[\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{P}_5]$ (1271.4) Ber. C 62.31 H 6.02 N 8.81
75d Gef. C 62.26 H 6.41 N 8.69

Versuch 98 Umsetzung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPPH}_2)_2\text{NH}$ 67 mit Natriummethylat

In einer kräftig gerührten Lösung von 4.3g (5.0 mmol) 67 in 80 ml Methylenchlorid werden 0.3g (5.0 mmol) Natriummethylat suspendiert. Bereits nach 5 Minuten beginnt sich ein weißer Niederschlag abzuscheiden. Nach mehreren Stunden wird er abgefrittet, mit Methylenchlorid gewaschen und getrocknet. Ausbeute 3.8g (84%); Schmp. $310\text{--}315^\circ\text{C}$.

$\text{Na}[\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{P}_5]$ (878.8) Ber. C 65.55 H 4.58 N 9.56
75a Gef. C 64.51 H 4.92 N 9.29

Die Substanz löst sich in Tetrahydrofuran und kristallisiert daraus unter Aufnahme von 2 mol Tetrahydrofuran. Die so erhaltenen Kristalle lösen sich auch in Methylenchlorid.

^1H -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(\text{OCH}_2) = -1.52$ ppm; $\delta(\text{CCH}_2) = -3.25$ ppm; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = -7.2, -7.8$ ppm; Intensitätsverhältnis 1:1:3:2.

^{31}P -NMR(Tetrahydrofuran): $\delta(\text{N}_4\text{P}) = +2.3$ ppm; $\delta(\text{Ph}_2\text{P}) = -13.2$ ppm; Intensitätsverhältnis 1:4.

$\text{Na}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2[\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{P}_5]$ (1023.0) Ber. C 65.71 H 5.51 N 8.21
75b Gef. C 65.1 H 5.3 N 8.1

Die Kristalle verlieren im Vakuum das aufgenommene Tetrahydrofuran langsam wieder. Auch beim Schmp. (gefunden $315\text{--}320^\circ\text{C}$) dürfte das Tetrahydrofuran bereits abgegeben sein.

Versuch 99 Umsetzung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPPh}_2)_2\text{NH}$ 67 mit $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ und Kryptofix 222

Eine Suspension von 67 in CH_2Cl_2 und der äquimolaren Menge Kryptofix 222 wird mit angefeuchtetem KOH geschüttelt. Es entsteht eine klare Lösung.

^{31}P -NMR: $\delta(\text{N}_4\text{P}) = +4.5$ ppm; $\delta(\text{Ph}_2\text{P}) = -12.2$ ppm; Intensitätsverhältnis 1:4.

Versuch 100 Umsetzung von $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPPh}_2)_2\text{NH}$ 67 mit CH_2N_2

Die auf Eis gekühlte und gerührte Suspension von 1.5g 67 in 50 ml Methanol wird mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Es setzt eine langsame Stickstoffentwicklung ein, die erst nach etwa 20 Stdn. bei Raumtemperatur beendet ist. Der Bodenkörper geht dabei zum großen Teil in Lösung. Die Reaktionslösung

wird filtriert, das Filtrat eingedampft und das verbleibende Öl in Acetonitril aufgenommen. Daraus kristallisieren 0.7g

$N(Ph_2PN)_2P(NPPh_2)_2NMe$ 76; Schmp. 237-240°C.

1H -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(CH_3) = -2.16$ ppm (Triplett, $J_{PNCH} = 11.4$ Hz);

$\delta(C_6H_5) = -7.3$ und -7.8 ppm; Intensitätsverhältnis 3:24:16.

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(N_4P) = +0.6$ ppm; $\delta(Ph_2P) = -15.4$ ppm; -16.8 ppm; -33.9 ppm.

Versuch 101 Umsetzung von $[N(Ph_2PN)_2P(NPPh_2)_2NH_2]Cl$ 64 mit CH_2N_2

Die Lösung von 0.5g 64 in 10 ml Methanol wird mit einem Überschuß einer ätherischen Diazomethanolösung versetzt. Nach anfangs heftiger Stickstoffentwicklung und 15 Stdn. stehen kristallisieren aus der Lösung 0.4g 76; Schmp. 235-241°C.

1H -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(CH_3) = -2.13$ ppm (Triplett, $J_{PNCH} = 11.3$ Hz);

$\delta(C_6H_5) = -7.3$ und -7.8 ppm; Intensitätsverhältnis 3:24:16.

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(N_4P) = +1.1$ ppm; $\delta(Ph_2P) = -15.3$ ppm, -16.4 ppm, -33.5 ppm; Intensitätsverhältnis 1:2:1:1.

$C_{49}H_{43}N_6P_5$	(870.8)	Ber.	C 67.56	H 4.98	N 9.65
		Gef.	C 66.53	H 4.86	N 9.49

Versuch 102 Umsetzung von $[N(Ph_2PN)_2P(NPPh_2)_2N]Na$ mit MeJ (1:1)

Die Suspension von 1.6g Natrium-octaphenyl-spirobi[cyclotri(phosphazenen)] 75a in 25 ml CH_2Cl_2 wird mit der äquimolaren Menge (0.3g) Methyljodid versetzt, 20 Stdn. gerührt und dann filtriert. Der Rückstand besteht aus 0.3g NaJ. Das Filtrat wird eingedampft und das zurückbleibende Öl in Acetonitril aufgenommen. Aus dieser Lösung kristallisieren 1.0g 76; Schmp. 241-243°C.

1H -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(CH_3) = -2.14$ ppm (Triplett, $J_{PNCH} = 11.3$ Hz);

$\delta(C_6H_5) = -7.3$ und -7.8 ppm; Intensitätsverhältnis 3:24:16.

^{31}P -NMR (Verschiebungen: CH_2Cl_2 ; Kopplungen: $\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$, PFT)

$\delta(\text{N}_4\text{P}) = 0.0$ ppm (unvollständig aufgelöstes Doppeldoppeltriplett,

$J_{\text{P}^4'\text{NP}^2} = 16.2$ Hz, $J_{\text{P}^4,6\text{NP}^2} = 13.2$ und 14.0 Hz); $\delta(\text{Ph}_2\text{P}) =$

-16.7 ppm (Dublett, $J_{\text{P}^4'6'\text{NP}^2} = 17.6$ Hz), -17.7 ppm (Dublett,

$J_{\text{P}^6\text{NP}^2} = 13.2$ Hz), -33.5 ppm (Dublett, $J_{\text{P}^4\text{NP}^2} = 14.0$ Hz);

Intensitätsverhältnis 1:2:1:1.

$\text{C}_{49}\text{H}_{43}\text{N}_6\text{P}_5$ (870.8) Ber. C 67.56 H 4.98 N 9.65

Gef. C 66.72 H 5.26 N 9.52

Versuch 103 Umsetzung von $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPPh}_2)_2\text{N}]\text{Na}$ 75a mit MeJ

a) 2.6g Natrium-octaphenyl-spirobi[cyclotri(phosphazen)] 75a wer-

den in 50 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit einem Überschuß (3 ml) -

Methyljodid versetzt. Nach 2 Tagen bei Raumtemperatur ist 75a in

Lösung gegangen und hat sich ein feiner Niederschlag von NaJ

abgesetzt. Nach dem Eindampfen des Filtrats und Aufnehmen in Äther

erhält man 2.2g (80%) $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{Ph}_2\text{PNMe})_2\text{N}]\text{J}$ 77 in Form gelb-

licher Kristalle vom Schmp. $238-243^\circ\text{C}$ (Zers.).

^1H -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(\text{CH}_3) = -2.50$ ppm (Doppeldublett, $J_{\text{PNCH}} = 10.7$

und 11.8 Hz); $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = -7.6$ ppm; Intensitätsverhältnis 3:20.

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(\text{N}_4\text{P}) = +1.9$ ppm; $\delta(\text{Ph}_2\text{P}) -20.0$ und -36.4 ppm;

Intensitätsverhältnis 1:2:2.

$[\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{P}_5]\text{J}$ (1012.8) Ber. C 59.27 H 4.58 N 8.30

Gef. C 58.3 H 4.4 N 8.2

b) 0.5g $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPPh}_2)_2\text{NMe}$ 76 werden in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst und

mit überschüssigem Methyljodid (0.5 ml) versetzt. Nach 2 Tagen wird

die Lösung eingeeengt und vermessen.

^1H -NMR(CH_2Cl_2): $\delta(\text{CH}_3) = -2.56$ ppm (Doppeldublett); $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) =$

-7.6 ppm; Intensitätsverhältnis 3:20.

Versuch 104 Umsetzung von $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPPh}_2)_2\text{NH}$ 67 mit MeJ

Die Lösung von 1,2g 67 in 20 ml Methylenchlorid wird mit 1 ml Methyljodid versetzt. Nach 25 Tagen wird sie stark eingeeengt und mit Äther verdünnt. Daraus kristallisieren 0.5g

$[\text{HN}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPPh}_2)_2\text{NMe}] \text{J}$ 79 in gelben, nach dem Umkristallisieren farblosen Nadeln vom Schmp. 260-261°C.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{CH}_3) = -2.36$ ppm (fast zum Triplet entartetes Doppeldublett, $J_{\text{PNCH}} = 10.9$ Hz und 11.7 Hz), $\delta(\text{NH}) = -5.1$ ppm(?), $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = -7.4$ und -7.8 ppm; Intensitätsverhältnis 3:1(?):24:16.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{N}_4\text{P}) = +7.4$ ppm; $\delta(\text{Ph}_2\text{P}) = -19.6$ ppm, -22.4 ppm, -34.6 ppm; Intensitätsverhältnis 1:1:2:1.

$[\text{C}_{49}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{P}_5] \text{J}$ (998.7)	Ber. C 58.91 H 4.44 N 8.41
	Gef. C 59.20 H 4.76 N 8.33

Nach dem Eindampfen der Restlösung verbleiben 0.6g eines Öls, das nach Aussage der NMR-Spektren $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPPh}_2)_2\text{NH}_2] \text{J}$ 82 und $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{Ph}_2\text{PNMe})_2\text{N}] \text{J}$ 77 enthält.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{CH}_3) -2.50$ ppm (Doppeldublett, $J_{\text{PNCH}} = 10.7$ Hz und 11.8 Hz); $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = -7.5$ ppm; Intensitätsverhältnis etwa 6:70. $^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{N}_4\text{P}, \text{82}) = +11.4$ ppm (Vergleichswert des Chlors (Lit. 208): $+12.7$ ppm, vgl. Versuche 75, 90), $\delta(\text{N}_4\text{P}, \text{77}) = +2.1$ ppm; $\delta(\text{Ph}_2\text{P}) = -20.0$ ppm, -21.2 ppm (Vergleichswert des Chlors: -22.4 ppm); -36.3 ppm.

Versuch 105 Umsetzung von $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPPh}_2)_2\text{NH}$ 67 mit $\text{Me}_3\text{OSbCl}_6$

1.0g (1.2 mmol) 67 und 0.5g (1.2 mmol) $\text{Me}_3\text{OSbCl}_6$ werden in CH_2Cl_2 suspendiert und bei RT gerührt. Dabei klärt die Suspension auf. Nach 20 Stdn. wird abgefrittet und das Filtrat im Vakuum zum gelbgrünen Öl eingeeengt.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\underline{81}$: $\delta(\text{NMe}) = -2.43$ ppm (Triplet), $J_{\text{PNCH}} = 11.5$ Hz, $\underline{80}$: $\delta(\text{NMe}) = -2.56$ ppm (Doppeldublett), $J_{\text{PNCH}} = 11.0$ Hz, $\underline{80}, \underline{81}, \underline{83}$: $\delta(\text{Ph}) = -7.5$ und -7.8 ppm (Multipllett).

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\underline{80}$: $\delta(\text{PN}_4) = +1.97$ ppm, $\delta(\text{PPh}_2) = -20.3$ und -36.0 ppm, Intensitätsverhältnis 1:2:2, $\underline{81}$: $\delta(\text{PN}_4) = +8.4$ ppm, $\delta(\text{PPh}_2) = -20.3$, -23.6 und -36.0 ppm, Intensitätsverhältnis 1:1:2:1, $\underline{83}$: $\delta(\text{PN}_4) = +15.2$ ppm, $\delta(\text{PPh}_2) = -23.6$ ppm, Intensitätsverhältnis 1:4. Aufgrund der NMR-Verschiebungen enthält das Öl das Hexachloroantimonat $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPPH}_2)_2\text{NH}_2]\text{SbCl}_6$ 83 und die methylierten Produkte $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{Ph}_2\text{PNMe})_2\text{N}]\text{SbCl}_6$ 80 und $[\text{HN}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{NPPH}_2)_2\text{NMe}]\text{SbCl}_6$ 81.

Versuch 106 Darstellung von $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{P}(\text{Ph}_2\text{PNMe})_2\text{N}]\text{BPh}_4$ 78

1.0g des unter Versuch 103a erhaltenen 77-Jodids werden in 30 ml trockenem Methanol gelöst und mit einer Lösung der äquimolaren Menge (0.35g) Natriumtetraphenylborat in 15 ml Methanol versetzt. Es entstehen 0.9g eines farblosen kristallinen Niederschlags, Schmp. $106-109^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta(\text{CH}_3) = -2.40$ ppm (Doppeldublett, $J_{\text{PNCH}} = 10.7$ und 11.7 Hz); $\delta(\text{BC}_6\text{H}_5) = -6.9$ ppm; $\delta(\text{PC}_6\text{H}_5) = -7.5$ ppm; Intensitätsverhältnis 1:10.

$^{31}\text{P-NMR}$ (Verschiebungen: CH_2Cl_2 ; Kopplungen: $\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$, PFT): $\delta(\text{N}_4\text{P}) = +3.0$ ppm (Triplettripllett, $J_{\text{PNP}} = 12.1$ und 16.9 Hz); $\delta(\text{Ph}_2\text{P}) = -19.4$ ppm (Doppeldublett, $J_{\text{PNP}} = 4.2$ und 12.1 Hz); und -35.0 ppm (Doppeldublett, $J_{\text{PNP}} = 4.4$ und 16.9 Hz); Intensitätsverhältnis 1:2:2.

$[\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{P}_5]\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$ (1205.1)	Ber. C 73.68	H 5.52	N 6.97
	Gef. C 73.3	H 5.5	N 7.2

Versuch 107 Umsetzung von $N(\text{Ph}_2\text{PN})_3\text{P}(\text{Me}_2\text{PN})\text{NH}$ 68 mit MeJ

1.6g 68 werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit einem Überschuß (2.5 ml) MeJ versetzt. Nach 27 Tagen wird die Lösung stark eingengt und mit Äther verdünnt. Daraus kristallisieren 0.9g (48%) 1.1'.6.6-Tetramethyl-4.4.4'.4'.6.6'-hexaphenylspirobi[cyclotri-(phosphazenum)]jodid 84 in hellgelben Nadeln vom Schmp. 228-230°C. $^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: δ (PMe) = -1.91 ppm (Dublett), $J_{\text{PCH}} = 13.0$ Hz, -1.97 ppm (Dublett), $J_{\text{PCH}} = 12.5$ Hz; δ (NMe) = -2.45 ppm (Doppeldublett), $J_{\text{PNCH}} = 10.5$ und 11.4 Hz, -2.77 ppm (Doppeldublett), $J_{\text{PNCH}} = 10.0$ und 10.9 Hz; δ (Ph) = -7.6 ppm (Multiplett), Intensitätsverhältnis 3:3:3:3:30.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: δ (PN_4) = +2.75 ppm, δ (PPh_2) = -17.2, -19.6 und -34.6 ppm, δ (PMe_2) = -48.0 ppm, Intensitätsverhältnis 1:1:1:1:1.

$[\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{P}_5]\text{J}$ (888.6)	Ber. C 54.05 H 4.76 N 9.45
	Gef. C 54.17 H 4.60 N 9.46

Versuch 108 Umsetzung von $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeNH}_2$ 37a mit $[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PCl})_2]\text{Cl}$ 2

a) 0.47g (1.0 mmol) 37a und 0.48g (1.0 mmol) 2 werden in 50 ml Benzol suspendiert und zum Sieden erhitzt. Nach 2 Std. wird das Benzol abdestilliert. Aus dem Öl fällt nach Versetzen mit CH_3CN wenig $[\text{HN}(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeNH}_2]\text{Cl}$ 49 als weißes Pulver an.

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: δ (Me) = -1.89 ppm (Dublett), $J_{\text{PCH}} = 16.6$ Hz, δ (Ph) = -7.4 und -7.8 ppm (Multiplett), Intensitätsverhältnis 3:12:8 (vgl. Versuch 45). In der CH_3CN -Restlösung wird noch $N(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{PMeCl}$ 23 identifiziert (vgl. Versuche 8, 20).

$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 49: δ (Me) = -1.91 ppm (Dublett), $J_{\text{PCH}} = 16.4$ Hz, 23: -2.16 ppm (Doppeltriplett), $J_{\text{PCH}} = 15.1$ Hz und $J_{\text{PNPCH}} = 1.9$ Hz, 23 und 49: δ (Ph) = -7.6 ppm (Multiplett).

b) 1.3g (2.8 mmol) 37a und 1.4g (2.8 mmol) 2 werden innerhalb von 40 Min. bei 0.1-0.2 Torr auf 160°C erhitzt. Nach dem Abklingen der starken Gasentwicklung wird die hellgelbe Schmelze vermessen.

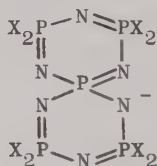
$^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2): \delta(\text{Me}) = -2.11 \text{ ppm (Doppeltriplett)}, J_{\text{PCH}} = 17.8 \text{ Hz und } J_{\text{PNPCH}} = 2.1 \text{ Hz}, \delta(\text{Ph}) = -7.4 \text{ und } -7.8 \text{ ppm (Multi-plett)}, \text{ Intensitätsverhältnis } 0.4:13.3:6.4. \text{ N}(\text{Ph}_2\text{PN})_2^{\text{PMeCl}} \underline{23}$ entsteht neben unbekannten Produkten.

D Zusammenfassung

1 Es wird eine Systematik der Phosphazene entwickelt und in einer allgemeinen Formel dafür zusammengefaßt:

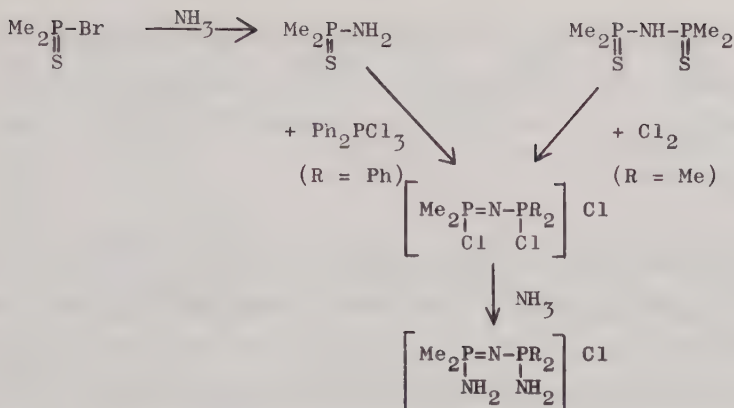
$$(X_{2n+2m}P_nN_{n-m})^m$$

Sie legt nahe, daß neben den bekannten acyclisch-kationischen ($m = 1$) und monocyclisch-neutralen ($m = 0$, $n \geq 3$) auch bicyclisch-anionische Phosphazene ($m = -1$, $n \geq 5$) möglich sein sollten. Sie setzen stets eine Verzweigung der Phosphazenkette, ihre niedrigen Glieder, die Spirobicyclopheosphazene, setzen sogar eine Doppelverzweigung als Spirozentrum voraus.

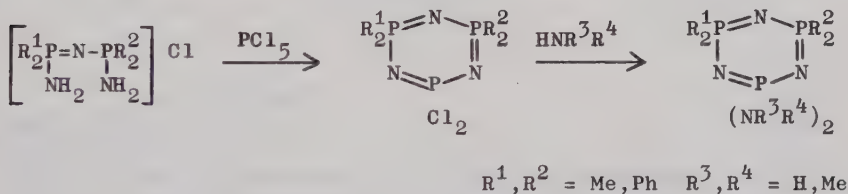


2 Phosphazene entstehen durch Ammonolyse von Chlorphosphoranen. In einer Stufe kann die Ammonolyse aber nicht Produkte mit gleichzeitig Stellen hohen und niederen Substitutions- und Kondensationsgrades liefern, wie sie für ein niedermolekulares verzweigtes Phosphazen notwendig wären. Bicyclopheosphazene, speziell Spirobi[cyclotri(phosphazene)] können dementsprechend nur stufenweise aufgebaut werden.

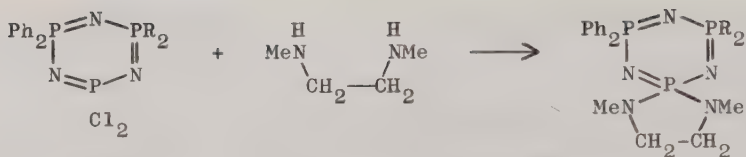
3 Wichtige Vorstufen sind dabei die Diphosphornitrid-halogenide. Für die Synthese der Dimethyl-diphenyl- und Tetramethyl-Derivate werden neue Synthesen erarbeitet:



4 Durch Umsetzen mit PCl_5 werden die Diamino-diphosphornitrid-chloride zu gem-Dichlorcyclotri(phosphazenen) cyclisiert. Diese sind der Ausgangspunkt für die Angliederung des zweiten Rings (s.u.). Eine 1:2-Umsetzung der Komponenten direkt zum Spirobi[cyclotri(phosphazenen)] gelingt aber nicht.

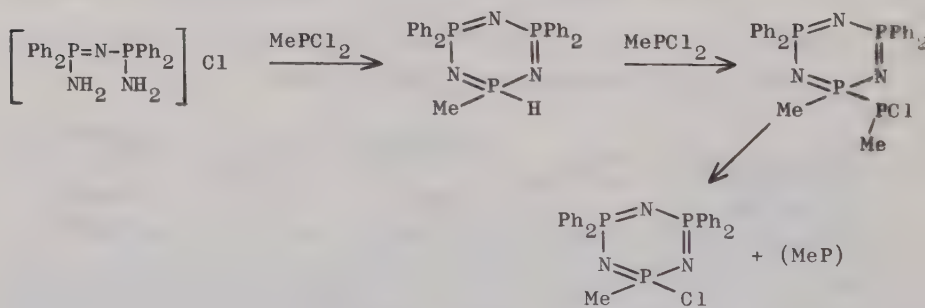


Verglichen mit dem Hexachlorcyclotri(phosphazenen) ist die gem-Dichlor-tetraphenyl-Verbindung gegenüber Aminen sehr viel weniger reaktiv. Ihre Überführung in die Diamino-Verbindung gelingt nur mit NH_3 unter Druck befriedigend. Mit dem Ph/Me-Austausch steigt die Reaktivität des gem-Dichlor-cyclotri(phosphazens) wieder an. Mit Dimethyl-äthylendiamin läßt sich ein Fünfring spirocyclisch angliedern:

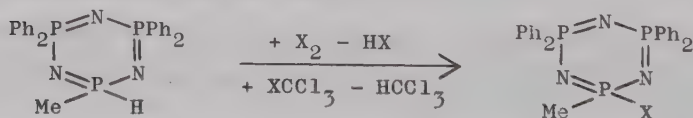


R = Ph, Me

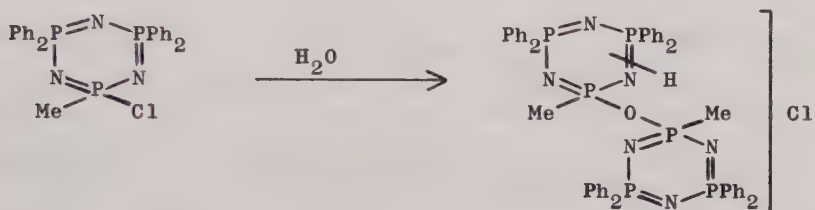
5 Im Zusammenhang mit der Umsetzung der Diamino-diphosphor-nitridchloride mit PCl_3 (siehe Punkt 9) war als Modell mit verminderter Funktionalität auch ihre Umsetzung mit MePCl_2 von Interesse. Sie führt wie mit anderen P(III)-Verbindungen zur Cyclisierung, jedoch unter gleichzeitiger Redox-Disproportionierung vermutlich über die Stufe eines Hydrido- und Phosphino-cyclophosphazens.



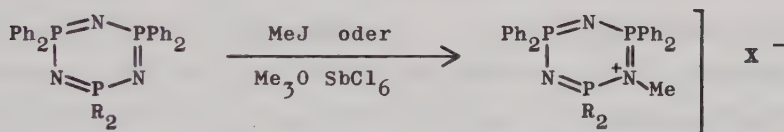
Gezielt können die 2-Methyl-2-halogencycлотri(phosphazene) aus der Hydrido-Verbindung mit Halogen oder eleganter mit Tetrahalogenmethanen dargestellt werden.



Im Chlor-methylcyclotri(phosphazen) ist anders als in der Dichlor-Verbindung die Chlorfunktion nucleophil leicht substituierbar. Bei der Hydrolyse entsteht ein Di(cyclophosphazenyloxyd).



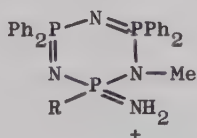
6 Die in 2-Stellung methyl- und/oder aminosubstituierten Cyclotri(phosphazene) lassen sich reversibel protonieren und werden in 1-Stellung methyliert.



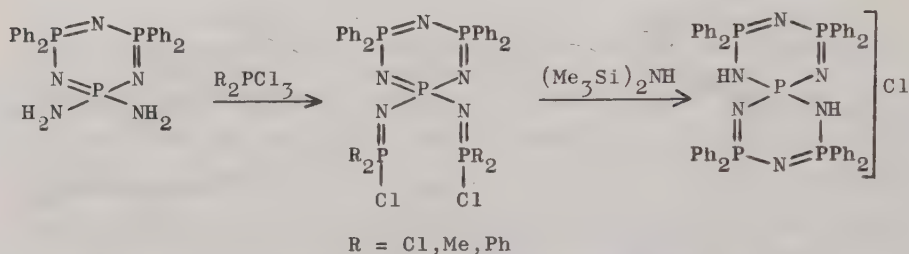
R = Me, NH₂

X = J, SbCl₆

Selektivität und Struktur werden durch die NMR-Spektren belegt. Die große Zahl der dargestellten vergleichbaren Cyclotri(phosphazene) ermöglichen andererseits aufschlußreiche Zusammenstellungen der NMR-Daten. Daraus wird z.B. die wesentliche Beteiligung der exocyclischen Aminogruppen an der Ladung in den vorstehenden Kationen erkennbar:

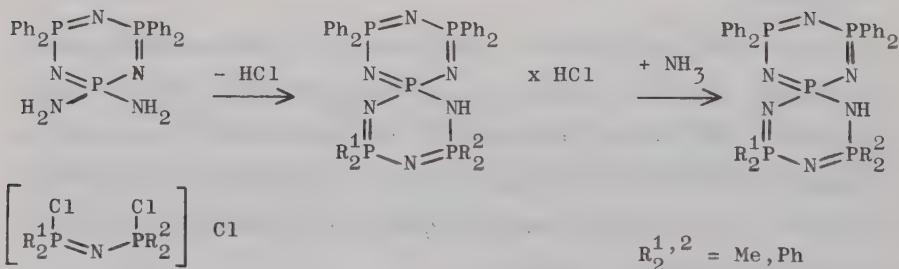


7 An das gem-Diamino-cyclotri(phosphazen) (vgl. Punkt 4) kann durch Überführen der Amino- in Phosphazenygruppen und Reaktion mit Hexamethyldisilazan ein zweiter Phosphazenenring angegliedert werden. In der zweiten Stufe erweist sich dieser Weg jedoch

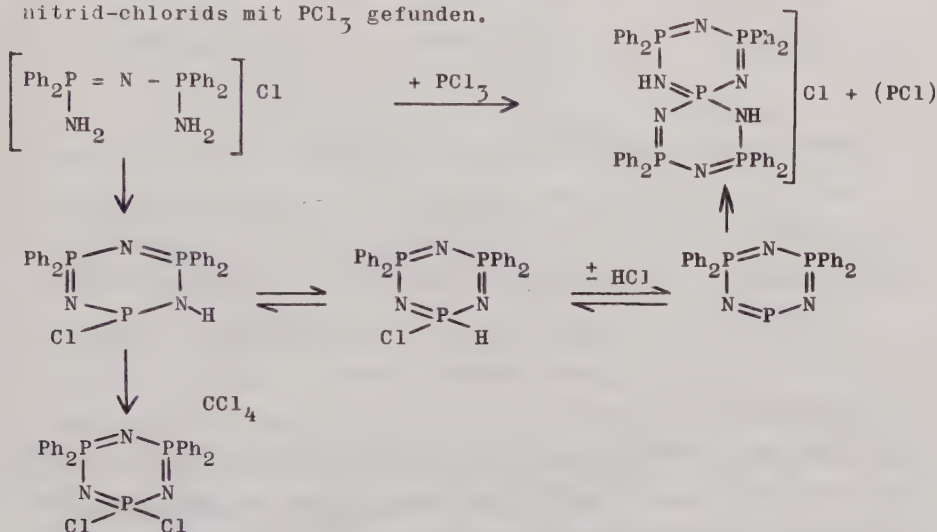


nicht als allgemein und präparativ brauchbar.

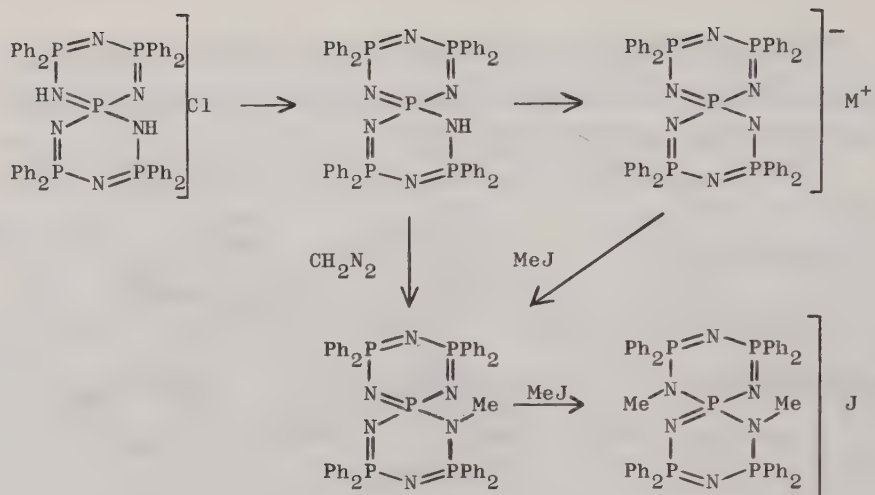
8 Gut zugänglich werden die Spirobi[cyclotri(phosphazene)] dagegen durch Kondensation des gem-Diamino-tetraphenylcyclotri(phosphazens) mit Diphosphornitridtrichloriden. Dabei entstehen die Hydrochloride, aus denen mit NH_3 die zugrundeliegenden Basen freigesetzt werden.



9 Als die Methode der Wahl für die Darstellung des Octaphenylspirophosphazens wird aber die Umsetzung des Diamino-diphosphor-nitrid-chlorids mit PCl_3 gefunden.



Die Reaktion läuft jedoch nicht über das gem-Dichlorphosphazen (wie es die Modellreaktion mit MePCl_2 , vgl. Punkt 5, nahelegen könnte). Vergleichsversuche in Gegenwart von CCl_4 zeigen vielmehr, daß seine Bildung mit der Bildung des Spirocyclus konkurriert. Als reaktive Zwischenstufen müssen vielmehr das Hydrido-chlor-phosphazen oder nach Eliminierung von HCl das G^2 -Phosphazen fungieren. Aus dem als Produkt anfallenden Hydrochlorid kann mit NH_3 die zugrundeliegende Neutralverbindung freigesetzt und mit stärkeren Basen (z.B. schon mit wäßriger Kalilauge) das Anion gebildet werden. Am besten ist es als wohlkristallisiertes Kaliumkryptat-Salz zu charakterisieren. Das Anion ist mit $m = -1$ und $n = 5$ der erste Vertreter der unter Punkt 1 postulierten dritten Gruppe von Phosphazenen.



10 Der saure Charakter des am neutralen Spirocyclus verbliebenen Protons kommt in der Reaktion mit Diazomethan zum Ausdruck. Dabei wird auch hier (vgl. Punkt 6) der Stickstoff in 1-Stellung methyliert. Zum gleichen Produkt und außerdem zum 1.1'-Dimethyl-Kation kommt man durch Methylieren des Anions.

Meinen Kollegen danke ich für die gute Zusammenarbeit, namentlich den Herren Dr.K.Schumann, Dr.Blanck, U.Türk, Th.v.Criegern, H.J.Weinmaier und P.Mayer für die Aufnahmen der ^{31}P -NMR-Spektren, sowie Herrn Dr.F.Kreißl, TU München für die Aufnahme der CW- bzw. PFT- ^{31}P -NMR-Spektren. Ferner danke ich den Herren Dr.B.Wrackmeyer, N.Steer, H.Smetana und Ch.Heibl für die präparative Hilfe bei der Darstellung von Ausgangsverbindungen und für die Beteiligung an der Untersuchung der Reaktionen der Cyclophosphazene. Dank gebührt auch Frau Noßmann und Frl.G.Bienlein für die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren. Für die Durchführung der Verbrennungsanalysen danke ich Frau L.Moser und den Herren G.Wandinger und K.Schönauer und Frau G.Hanatschek für die Aufnahme der IR-Spektren. Für die Anfertigung zahlreicher Glasgeräte danke ich Herrn Glasbläsermeister A.Ochs.

E Literaturverzeichnis

1. A.Schmidpeter und K.Düll, Chem.Ber.100,1116(1967)
2. E.Fluck und R.M.Reinisch, Chem.Ber.96,3085(1963)
3. E.Fluck und F.L.Goldmann, Chem.Ber.96,3091(1963)
4. A.Schmidpeter und J.Ebeling, Chem.Ber.101,815(1968)
5. A.Schmidpeter, N.Schindler und H.Eiletz, Synthesis In Inorganic and Metalorganic Chemistry 2,187(1972)
6. M.Becke-Goehring und W.Lehr, Chem.Ber.94,1591(1961), Z.Anorg.Allg.Chem. 325,287(1963)
7. H.H.Sisler, H.S.Ahuja und N.L.Smith, Inorg.Chem.1,84(1962)
8. H.Bode und H.Bach, Ber. 75b,215(1942)
9. I.I.Bezman and J.H.Smalley, Chem.Ind.(London) 1960,839
10. H.Groeger, Dissertation München 1966
11. W.Kuchen, H.Buchwald, K.Strolenberg und J.Metten, Liebigs Ann.Chem.652,28(1962)
12. G.M.Kosolapoff, "Organophosphorus Compounds", J.Wiley and Sons Inc.New York 1950 Seite 47
13. H.R.Allcock, Chem.Rev.4,315(1972)
14. J.Goubeau, R.Baumgärtner, W.Koch und U.Müller, Z.Anorg. Allg.Chem.337,174(1965)
15. M.Becke-Goehring, W.Haubold und H.P.Latscha, Z.Anorg.Allg. Chem.333,120(1964)
16. D.L.Herring und C.M.Douglas, Inorg.Chem.3,428(1964)
17. L.G.Lund, N.L.Paddock, J.E.Proctor und H.T.Searle, J.Chem.Soc.1950,2542
18. H.W.Roesky und W.Grosse-Böwing, Z.Anorg.Allg.Chem.406, 260(1974)
19. A.Schmidpeter und N.Schindler, Chem.Ber.102,2161(1969)
20. H.W.Roesky, Z.Naturforsch.25, TeilB, 777(1970)

21. H.W.Roesky, Chem.Ber.103,694(1970)
22. Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Georg Thieme Verlag Stuttgart 1963 Bd.12/1 Seite 274
23. S.E.Frazier und H.H.Sisler, Inorg.Chem.5,925(1966)
24. A.Schmidpeter und H.Groeger, Chem.Ber.100,3979(1967)
25. H.W.Roesky und L.F.Grimm, J.C.S.Chem.Comm. 1971,998
26. R.A.Shaw und E.H.M.Ibrahim, Angew.Chem.79,575(1967)
27. H.T.Searle, Proc.Chem.Soc.(London) 1959,7
28. C.T.Ford, F.E.Dickson und I.I.Bezman, Inorg.Chem.4,890(1965)
29. D.F.Clemens und H.H.Sisler, Inorg.Chem.4,1222(1965)
30. G.J.Drozd, S.Z.Ivin und A.D.Varsavskij, Zh.obshch.Khim. 39,1178(1969)
31. M.Becke-Goehring, Fortschr.chem.Forsch.10,207(1968)
32. A.Michaelis, Ber.6,816(1873)
33. R.F.W.Rätz, H.W.Schroeder, H.Ulrich, E.Kober und C.J.Grundmann, J.Am.Chem.Soc.84,551(1962)
34. H.Rose, Annalen 11,129(1834)
35. J.v.Liebig und F.Wöhler, Annalen 11,139(1834)
36. C.Gerhardt, Ann.Chim.Phys. 18,188(1846)
C.R.hebd.Seances Acad.Sci.22,858(1846)
37. H.N.Stokes, Amer.Chem.J. 17,275(1895), 19,782(1897)
Ber.Deut.Chem.Ges.28,437(1895)
38. C.P.Haber, D.L.Herring und E.A.lawton, J.Am.Chem.Soc.80,
2116(1958)
39. V.V.Korshak, I.A.Gribova, T.V.Artamonova und A.N.Bushmarina, Vysok.Soedin.2,377(1960),C.A.54,24479(1960)
40. F.A.Cotton und A.Shaver, Inorg.Chem.10,2362(1970)
41. R.A.Shaw, R.Keat und C.Hewlett, Prep.inorg.Reactions 2,
47(1965)

42. H.H.Sisler, S.E.Frazier, R.G.Rice und M.G.Sanchez,
Inorg.Chem.5,326(1966)
43. P.Haber, Nucl.Sci.Abstr.11,9985(1957),C.A.55,18167(1961)
44. G.Tesi und C.D.Douglas, J.Am.Chem.Soc.84,549(1962)
Proc.Chem.Soc.(London)1960,219
45. D.B.Sowerby und R.J.Tillott, 2nd Symposium on Inorganic
Phosphorus Compounds, Prag, Sept.9-13.1974
46. I.T.Gilson und H.H.Sisler, Inorg.Chem.4,273(1965)
47. V.N.Prons, M.P.Grinblat und A.L.Klebanski, J.Gen.Chem.USSR
40,2108(1970)
48. C.D.Schmulbach und C.Derderian, J.Inorg.Nucl.Chem.25,
1395(1963)
49. C.Derderian, Thesis, Univ. of Pennsylvania (1966)
50. M.Bermann und K.Utvary, J.Inorg.Nucl.Chem.31,271(1969)
51. K.G.Acock, R.A.Shaw und F.B.G.Wells, J.Chem.Soc.1,121(1964)
52. A.F.Nikolaev et al., J.Gen.Chem.USSR 41,1032(1971)
53. A.Schmidpeter und J.Ebeling, Angew.Chem.79,534(1967)
54. C.W.Allen, F.Y.Tsang und T.Moeller, Inorg.Chem.7,2183(1968)
55. C.D.Schmulbach, C.Derderian, O.Zeck und S.Sahuri, Inorg.Chem.
10,195(1971)
56. P.Gehlert, H.Schadow, H.Scheler und B.Thomas, Z.Anorg.Allg.
Chem.416,169(1975)
57. A.Schmidpeter und J.Ebeling, Angew.Chem.80,197(1968)
Angew.Chem.Int.Ed.Engl.7,209(1968)
58. A.Schmidpeter, J.Ebeling, H.Stary und C.Weingand,
Z.Anorg.Allg.Chem.394,171(1972)
59. J.Ebeling, M.Avitabile Leva, H.Stary und A.Schmidpeter,
Z.Naturforsch.26, Teil B,650(1971)
60. M.Bermann und I.R.van Wazer, Inorg.Chem.11,209(1972)

61. H.Moureu und A.M.de Fiquelmont, C.R.Acad.Sci.Paris 198,
1417(1934)
62. H.Moureu und P.Rocquet, Bull.Soc.Chim.Fr. 1936,821,829,835
63. R.T.Oakley und N.L.Paddock, Canad.J.Chem.51,520(1973)
64. H.Ulrich und A.A.Sayigh, J.Org.Chem.30,2779(1965)
Angew.Chem.76,647(1964)
65. M.K.Feldt und T.Moeller, J.Inorg.Nucl.Chem.30,2351(1968)
66. L.F.Audrieth und D.B.Sowerby, Chem.Ind.(London), 1959,749
Chem.Ber.94,2670(1961)
67. A.M.de Fiquelmont, C.R.Acad.Sci.Paris 199,1045(1935)
Ann.Chim.(Paris)12,169(1939)
68. G.R.Feistel und T.Moeller, J.Inorg.Nucl.Chem.29,2731(1967)
69. V.B.Desai, R.A.Shaw und B.C.Smith, J.Chem.Soc.A 1969,1977
70. D.Feakins, S.N.Nabi, R.A.Shaw und P.Watson, J.Chem.Soc.A
1968,10
71. W.Lehr, Z.Anorg.Allg.Chem.350,18(1967)
72. A.Besson und G.Rosset, C.R.Secances Acad.Sci.146,1149(1908)
73. H.Schadow und H.Scheler, Z.Chem.6,223(1973)
74. K.Hills und R.A.Shaw, J.Chem.Soc.1964,130
75. R.A.Shaw und F.B.G.Wells, Chem.Ind.(London)1960,1189
76. E.T.McBee, K.Okuhara und C.J.Morton, Inorg.Chem.5,450(1966)
77. N.Schindler, Dissertation Univ. München 1969
78. R.D.Whitaker und W.C.Guida, J.Inorg.Nucl.Chem.31,875(1969)
79. B.Grushkin, M.G.Sanchez und R.G.Rice, Inorg.Chem.3,623(1964)
80. C.Weingand, Dissertation Univ.München 1970
81. O.Scherer und N.Kuhn, J.Organomet.Chem.82,1(1974)
82. K.Blanck in 58
83. W.Heider, U.Klingebiel, Teh-Pei Lin und O.Glemser,
Chem.Ber.2,592(1974)

84. B.Green und D.B.Sowerby, J.Inorg.Nucl.Chem.33,3687(1971)
85. G.Tesi und P.J.Slota, Proc.Chem.Soc.(London)1960,404
86. H.Smetana, Zulassungsarbeit Univ. München 1972
87. Topics in Phosphorus Chemistry, Interscience Publishers,
5(1967)
88. E.Niecke, H.Thamm und G.Flaskerud, Chem.Ber.104,3729(1971)
89. O.Glemser, E.Niecke und H.Thamm, Z.Naturforsch.25
Teil B,754(1970)
90. J.M.E.Goldschmidt und E.Licht, J.Chem.Soc.A 1971,2429
91. C.D.Schmulbach und V.R.Miller, Inorg.Chem.5,1621(1966),
7,2189(1968)
92. B.W.Fitzsimmons, C.Hewlett, K.Hills und R.A.Shaw,
J.Chem.Soc.A 1967,679
93. H.Heatley und S.M.Todd, J.Chem.Soc.1966,1152
94. A.Schmidpeter und K.Blanck, unveröffentlicht
95. E.Niecke, H.Thamm und O.Glemser, Z.Naturforsch.26, Teil B,
366(1971)
96. T.Chivers und R.Hedgeland, Inorg.Nucl.Chem.Lett.7,767(1971)
97. T.Chivers und R.Hedgeland, Canad.J.Chem.50,1017(1972)
98. M.Becke-Goehring und B.Boppel, Z.Anorg.Allg.Chem.322,
239(1963)
99. M.Becke-Goehring und K.John, Z.Anorg.Allg.Chem.304,126(1960)
100. H.R.Allcock und R.L.Kugel, Angew.Chem.79,I, 157(1967)
101. G.F.Telegin, V.V.Kireev und V.V.Korshak, Zh.obshch Khim.42,
104(1972)
102. B.Green und D.B.Sowerby, J.Chem.Soc.A 1970,987
103. M.Berman und J.van Wazer, J.C.S.Dalton 1973,813
104. O.Schmitz-Dumont und H.Kulkens, Z.Anorg.Allg.Chem.238,189(1938)
105. H.Bode, K.Bütow und G.Lienau, Ber.Deut.Chem.Ges.81,547(1948)

106. N.V.Mani und A.J.Wagner, J.C.S. Chem.Comm. 1968, 658
107. D.Feakins, N.A.Last und R.A.Shaw, J.Chem.Soc. 1964, 4464
108. K.Denny und S.Lanoux, J.Inorg.Nucl.Chem. 31, 1531 (1969)
109. D.Feakins, W.A.Last und R.A.Shaw, Chem.Ind. (London) 1962, 510
110. S.K.Ray und R.A.Shaw, Chem.Ind. (London) 1961, 1173
111. A.Schmidpeter und H.Eiletz, Phosphorus 6, (1976)
112. T.Moeller und S.K.Kokalis, J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 875 (1963)
113. D.B.Sowerby und L.F.Audrieth, Chem.Ber. 94, 2670 (1961)
114. A.Schmidpeter und K.Stoll, unveröffentlicht
115. S.N.Nabi, R.A.Shaw und C.Stratton, Chem.Ind. (London) 1969, 166
116. J.Ebeling, Dissertation Univ. München 1968
117. A.Schmidpeter und H.Brecht, Z.Naturforsch. 24. Teil B, 179 (1969)
118. R.Böhm, Dissertation Univ. München 1965
119. J.N.Rapko und G.Feistel, Inorg.Chem. 9, 1401 (1970)
120. S.Hashman und C.A.Brown, Inorg.Synthesis 5, 56 (1957)
121. G.Allen, J.Dyson und N.L.Paddock, Chem.Ind. (London) 1964, 1832
122. J.N.Rapko und G.R.Feistel, J.C.S. Chem.Comm. 1968, 474
123. M.Becke-Goehring, K.Bayer und T.Mann, Z.Anorg.Allg.Chem. 346, 143 (1966)
124. U.Bieller und M.Becke-Goehring, Z.Anorg.Allg.Chem. 380, 314 (1971)
125. U.Klingebiel und O.Glemser, Chem.Ber. 104, 3804 (1971)
126. O.Glemser und U.Klingebiel, Chem.Ber. 105, 1510 (1972)
127. M.Bermann und J.R.van Wazer, Inorg.Chem. 11, 2515 (1972)
128. H.W.Roesky, Chem.Ber. 105, 1439 (1972)
129. H.W.Roesky und Grosse-Böwing und E.Niecke, Chem.Ber. 104, 652 (1971)
130. H.N.Stokes, Amer.Chem.J. 19, 782 (1897)
131. W.Harrison und J.Trotter, J.C.S. Dalton 5, 623 (1972)
132. D.Farquhar und D.Leaver, J.C.S. Chem.Comm. 1969, 24

133. W.Harrison, R.T.Oakley, N.L.Paddock und J.Trotter, J.C.S. Chem.Comm., 1971, 357
134. E.Kobayashi, J.Chem.Soc.Japan 1966, 135
135. K.A.Andrianov, A.B.Zackernynk und B.D.Lavonkhin, Dokl.Akad. Nauk SSSR 207, 593 (1972)
136. B.Ross und K.Reetz, Chem.Ber. 107, 2720 (1974)
137. R.Appel und G.Salek, Liebigs Ann.Chem. 766, 98 (1972)
138. R.Appel und G.Salek, Chem.Ber. 106, 3455 (1973)
139. A.Schmidpeter und J.Ebeling, Chem.Ber. 101, 2602, 3883 (1968)
140. A.Schmidpeter und N.Schindler, Z.Anorg.Allg.Chem. 362, 281 (1968)
141. R.Appel, D.Hännsgen und B.Ross, Z.Naturforsch. 22 Teil B, 1354 (1967)
142. A.Schmidpeter und C.Weingand, Angew.Chem. 81, 573 (1969), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 8, 615 (1969)
143. H.P.Latscha, Z.Anorg.Allg.Chem. 362, 7 (1968)
144. J.Emsley und P.B.Udy, J.Chem.Soc.A 1970, 3025
145. G.Schöning, U.Klingebiel und O.Glemser, Chem.Ber. 107, 3756 (1974)
146. J.E.Lancaster, American Company
147. H.W.Roesky und E.Niecke, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 4, 463 (1968)
148. V.N.Kulakova, Y.U.M.Zinovev und L.Z.Soborovskij, Zh.obshch. Khim. 29, 3957 (1959)
149. A.V.Kirsanow und Z.D.Nekrasova, Zh.obshch.Khim. 27, 1253 (1957)
150. R.K.Harris, Canad.J.Chem. 42, 2275 (1964)
151. A.V.Kirsanow und I.N.Zhmurova, Zh.obshch.Khim. 28, 2478 (1958)
152. M.Becke-Goehring und E.Fluck, Angew.Chem. 74, 382 (1962)
153. L.Horner und H.Oedinger, Annalen 627, 142 (1959)
154. V.I.Shevchenko, A.M.Pinchuk und A.V.Kirsanow, Zh.obshch. Khim. 35, 1498 (1965)

155. A.Schmidpeter und C.Weingand, Angew.Chem.80,234(1968)
156. M.Becke-Goehring, K.John und E.Fluck, Z.Anorg.Allg.Chem.
302,103(1959)
157. C.T.Ford, F.E.Dickson und I.I.Bezman, Inorg.Chem.3,177(1964)
158. M.Biddlestone und R.A.Shaw, J.Chem.Soc.1970,1750, J.C.S.
Dalton 1973,2740
159. L.Gattermann und T.Wieland, "Praxis des organischen Chemi-
kers" Walter de Gruyter, Berlin 1962,Seite 234
160. R.Keat, M.G.Miller und R.A.Shaw, J.Chem.Soc. A 1967,1404,
Proc.Chem.Soc.(London) 1964,137
161. M.Becke-Goehring, T.Mann und H.D.Euler, Chem.Ber.94,193(1961)
162. A.Schmidpeter und K.Schumann, Z.Naturforsch.25, Teil B,
1364(1970)
163. A.F.Nikolaev und Er-Tenwan, Zh.obshch.Khim.34,1831(1964),
J.Gen.Chem.USSR 34,1843(1964)
164. W.Lehr, Angew.Chem.79,1002(1967)
165. W.Lehr, Z.Anorg.Allg.Chem.371,225(1969)
166. A.Schmidpeter und N.Schindler, Z.Anorg.Allg.Chem.367,130(1969)
167. U.Wannagat, K.P.Giesen und H.H.Falius, Mh.Chem.104,1444(1973)
168. K.Schumann und A.Schmidpeter, Phosphorus 3,51(1973)
169. H.Nöth, L.Meinel und H.Mardersteig, Angew.Chem.77,734(1965)
170. O.Schmitz-Dumont, B.Ross und H.Klieber, Angew.Chem.79,869
(1967)
171. M.Becke-Goehring, Angew.Chem.74,382(1962)
172. A.Schmidpeter, K.Düll und R.Böhm, Z.Anorg.Allg.Chem.362,58
(1968)
173. W.A.Henderson,Jr., M.Epstein und F.S.Seichter, J.Am.Chem.Soc.
85,2462(1963)
174. R.A.Shaw, persönliche Mitteilung

175. G.Wunsch, R.Schiedermaier, V.Kiener, E.Fluck und G.Heckmann, Chemiker Ztg. 94,832(1970)
176. R.N.Jenkins, L.D.Freedman und J.Bordner, J.C.S. Chem. Commun.1971,121³
177. V.Krieg und J.Weidlein, Angew.Chem.83,504(1971)
178. L.K.Krannich, U.Thewalt, W.J.Cook, S.R.Jain und H.H.Sisler, Inorg.Chem.10,2304(1973)
179. C.D.Schmulbach, C.Derderian, J.Inorg.Nucl.Chem.32,3397(1970)
180. A.Schmidpeter und H.Brecht, 6.Kolloquium über Kernresonanzspektroskopie, Aachen, März 1969
181. K.A.Adrianov, Dokl.Akad.Nauk SSSR 3,593(1972)
182. W.M.Douglas, M.Cooke, M.Lustig und J.K.Ruff, Inorg.Nucl. Chem.Lett. 6,409(1970)
183. B.Green, D.B.Sowerby und P.Clare, J.Chem.Soc.1 1971,3487
184. P.Clare und D.B.Sowerby, J.Inorg.Nucl.Chem.4,729(1974)
185. V.Mark, C.H.Dungan, M.M.Cruchfield und J.R.van Wazer, Topics in Phosphorus Chemistry, 5,227, Interscience Publishers, New York 1967
186. H.W.Roesky und W.Grosse,Böwing, Z.Naturforsch.24, Teil B, 1250(1969)
187. M.I.Kabachnik und V.A.Gilyarov, Izv.AN SSSR OKhN,1965,790
188. F.Seel, K.Rudolph und R.Budenz, Z.Anorg.Allg.Chem.341,196 (1966)
189. Y.Charbonnel und J.Barrans, C.R.Acad.Sci.Ser. C 278(1974)
190. A.F.Vasilev, L.V.Vilkov, N.P.Ignatova, N.N.Melnikov, V.V.Negrebeckij, N.I.Svecov-Silovskij und L.S.Chajkin, J.Prakt.Chem.314,806(1972)
191. A.Schmidpeter, J.Högel und K.Blanck, 2nd Symposium on Inorganic Phosphorus Compounds, Prag 1974, Abstract 3.6

192. H.Roßknecht, W.P.Lehmann und A.Schmidpeter, Phosphorus 5, 195(1975)
193. G.Märkl und A.Merz, Tetrahedron Lett.1971,1215
194. H.N.Stokes, Amer.Chem.J.18,629,780(1896),20,740(1898)
195. S.F.Spangenberg und H.H.Sisler, Inorg.Chem.8,1006(1969)
196. M.Fild und R.Schmutzler in Organic Phosphorus Compounds (herausgegeben von G.M.Kosolapoff und L.Maier) Bd.4 S.101 Wiley Interscience, New York 1972
197. H.R.Allcock, Phosphorus Nitrogen Compounds Tabellen 3.16 und 3.17 Academic Press New York und London 1972
198. R.N.Jenkins und L.D.Freedman, J.Org.Chem.40,766(1975)
199. H.W.Roesky und H.Wiezer, Chem.Ber.106,280(1973)
200. B.Green, J.C.S. Dalton 1974,1113
201. R.L.Dieck und T.Moeller, J.Inorg.Nucl.Chem.35,737(1973)
202. H.T.Searle, J.Dyson, T.N.Ranganathan und N.L.Paddock, J.C.S. Dalton 1975,203
203. W.Haubold, D.Kammel und M.Becke-Goehring, Z.Anorg.Allg.Chem. 380,23(1971)
204. A.Schmidpeter und H.Eiletz,Chem.Ber. im Druck
205. A.Schmidpeter, C.Weingand und E.Hafner-Roll, Z.Naturforsch. 24 Teil B, 799(1969)
206. G.P.Schiemenz und H.P.Hansen, Angew.Chem.85,404(1973), Angew.Chem.Int.Ed.Engl.12,400(1973)
207. D.Feakins, R.A.Shaw und P.Watson, J.Chem.Soc. A 1969,2468
208. A.Schmidpeter und H.Eiletz, Chem.Ber. 108,1454(1975)
209. B.Grushkin, M.G.Sanchez, M.V.Ernst, J.L.McClanahan,G.Ashby und R.G.Rice, Inorg.Chem.4,549(1965), 4, 1538(1965)
210. K.Blanck, Dissertation Univ. München 1976
211. O.Diels und F.Möller, Ann.516,47(1935)

Lebenslauf

Am 6. August 1935 wurde ich als Sohn des Behördenangestellten Sebastian Eiletz und seiner Ehefrau Anna Eiletz geb. Ludwig in Miesbach/Obb. geboren. Nach sechsjährigem Volksschulbesuch trat ich in die Maria-Theresia-Oberrealschule in München ein, an der ich im Juni 1957 die Reifeprüfung ablegte. Nach Ableistung des Grundwehrdienstes war ich Rechtspflegeanwärter bei der Justiz. Im Sommersemester 1961 begann ich das Chemiestudium an der Universität München, an der ich im Mai 1965 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Dezember 1968 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ablegte. Seit Februar 1969 war ich am Institut für Anorganische Chemie der Universität München mit der Anfertigung der Diplom- und Doktorarbeit beschäftigt.

